



1711  
19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 101 64 188 A 1

51 Int. Cl. 7:  
C 08 F 4/00  
C 08 F 4/42  
C 08 F 10/00

21 Aktenzeichen: 101 64 188.5  
22 Anmeldetag: 27. 12. 2001  
43 Offenlegungstag: 8. 8. 2002

DE 101 64 188 A 1

30 Unionspriorität:

00-395776	26. 12. 2000	JP
01-194575	27. 06. 2001	JP
01-194576	27. 06. 2001	JP
01-297052	27. 09. 2001	JP

71 Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

74 Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

72 Erfinder:

Ogane, Takuya, Sodegaura, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder fester Katalysator des homogenen Typs, Verfahren zu seiner Herstellung und Verfahren zur Herstellung eines Additonspolymers mit denselben
- 57 Ein Verfahren zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder eines festen Katalysators des homogenen Typs, umfassend einen Schritt zum Entfernen eines feinpulverigen Bestandteils und/oder eines formlosen Bestandteils unter Verwendung eines Unterschieds zwischen ihren Sedimentationsgeschwindigkeiten des Katalysatorbestandteils oder des Katalysators in einem Lösungsmittel.

DE 101 64 188 A 1

## Beschreibung

## Hintergrund der Erfindung

## Fachgebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder festen Katalysators des homogenen Typs, einen festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder einen festen Katalysator des homogenen Typs, die mit dem Verfahren erhältlich sind, und ein Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers mit denselben.

## Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Additionspolymere, wie Polypropylen, Polyethylen und dgl., wurden in einer breiten Reihe von Formgebieten verwendet, da sie ausgezeichnet in mechanischen Eigenschaften, chemischer Beständigkeit und dgl. sind und ihre Herstellungskosten relativ niedrig sind.

[0003] Herkömmlich wurden diese Additionspolymere durch Polymerisation eines Olefins oder dgl. unter Verwendung eines festen Katalysators des herkömmlichen Typs (Katalysator mit mehreren Reaktionsstellen) hergestellt, der prinzipiell durch Kombinieren eines festen Katalysatorbestandteils, erhalten aus einer Metallverbindung der Gruppe IV, wie Titantrichlorid, Titantrichlorid oder dgl., mit einer Metallverbindung der Gruppe XIII, wiedergegeben durch organische Aluminiumverbindungen, gebildet wird.

[0004] In den letzten Jahren wurden Verfahren zur Herstellung von Additionspolymeren vorgeschlagen, in denen eine Olefinverbindung oder dgl. unter Verwendung eines sogenannten Katalysators mit einer einzigen Reaktionsstelle polymerisiert wird, der durch Kombinieren einer Übergangsmetallverbindung (zum Beispiel einem Metallocenkomplex oder Nichtmetallocenkomplex), der zu den herkömmlich verwendeten festen Katalysatorbestandteilen verschieden ist, mit einem Aluminoxan gebildet wird. Zum Beispiel offenbart JP-A-58-19309 ein Verfahren unter Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Methylaluminoxan. Ebenfalls wird über eine Kombination einer solchen Übergangsmetallverbindung mit einer speziellen Borverbindung berichtet. Zum Beispiel offenbart JP-W-1-502036 ein Verfahren unter Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl und Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat. Es ist bekannt, dass mehr gleichförmige Additionspolymere im Fall der Katalysatoren mit einer einzigen Reaktionsstelle erhalten werden können, verglichen mit dem Fall der festen Katalysatoren des herkömmlichen Typs, durch die Tatsachen, dass die mit diesen Katalysatoren mit einer einzigen Reaktionsstelle erhältlichen Additionspolymere im Allgemeinen Molekulargewichtsverteilungen aufweisen, die enger sind als jene der Polymere, die mit den festen Katalysatoren des herkömmlichen Typs (Katalysatoren mit mehreren Reaktionsstellen) erhältlich sind, und dass im Fall von Copolymeren die Comonomere gleichmäßiger copolymerisiert werden.

[0005] Da jedoch diese Katalysatoren mit einer einzigen Reaktionsstelle in Reaktionssystemen löslich sind, weisen die hergestellten Additionspolymerteilchen formlose Form auf, und es besteht die Möglichkeit der Bildung von groben Additionspolymerteilchen, Masseadditionspolymeren, feinpulverigen Additionspolymeren oder dgl., einer Abnahme in der Massedichte der Additionspolymere; Haftung der Additionspolymere an der Wand eines Polymerisationsreaktors und dgl., wenn sie in einer Polymerisation verwendet werden, die durch die Bildung von Additionspolymerteilchen begleitet ist (zum Beispiel Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Massepolymerisation und dgl.). Zusätzlich bestanden Probleme der mangelhaften Wärmeübertragung, mangelhaften Wärmeableitung und dgl., die einen entstehenden Zustand, in dem ein stetiger Betrieb schwierig ist, und eine Verringerung der Produktivität bewirken können, basierend auf irgendwelchen Ursachen.

[0006] Daher ist zur Anwendung der Katalysatoren mit einer einzigen Reaktionsstelle in einer Polymerisation, die durch die Bildung von Additionspolymerteilchen begleitet ist (zum Beispiel Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Massepolymerisation und dgl.), nicht nur erforderlich, zu ermöglichen, dass ausreichende Polymerisationsaktivität gezeigt wird, sondern auch ein Polymer herzustellen, das ausgezeichnet in Form und Teilcheneigenschaften ist. Zum Lösen der Probleme wurden Verfahren, in denen eine Übergangsmetallverbindung auf einen Träger aufgebracht wird, oder andere vorgeschlagen.

[0007] In einer Annäherung wurden Verfahren, in denen der ganze oder ein Teil eines Katalysatorbestandteils, wie ein Metallocenkomplex, Methylaluminoxan oder dgl., immobilisiert oder auf einen anorganischen Oxidträger, wie Siliciumdioxid oder dgl., aufgebracht wird, beschrieben. Zum Beispiel offenbaren JP-A-60-35006, JP-A-60-35007 und JP-A-60-35008 Verfahren, in denen ein lösliches Metallocen auf einen typischen Träger, zum Beispiel Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Polyethylen oder dgl., abgeschieden oder daran angehaftet wird, wobei ein fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs gebildet wird, der mit Aluminoxan kombiniert und in der Aufschlammungspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation verwendet wird.

[0008] Ebenfalls offenbaren JP-A-63-51407 und JP-A-63-89505 Verfahren, in denen Olefinpolymere unter Verwendung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs hergestellt werden; der durch Behandeln von Siliciumdioxid mit Methylaluminoxan und dann mit Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid erhalten wird.

[0009] Zusätzlich wurde ein Verfahren beschrieben, in dem ein Olefinpolymer unter Verwendung eines festen Katalysatorbestandteils, der aus einer Metallocenübergangsmetallverbindung, einer Borverbindung und einem Träger erhalten wird, oder eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs hergestellt wird, der aus einer Metallocenübergangsmetallverbindung, einer Borverbindung, einer organischen Aluminiumverbindung und einem Träger erhalten wird, (JP-A-5-502906 und JP-A-6-336502).

[0010] Zusätzlich wurde ein Bericht präsentiert, der einen festen Katalysator des homogenen Typs betrifft, der einen modifizierten Ton als Ersatz für das Aluminoxan und die Borverbindung, der durch Behandeln eines Tonminerals mit einer Verbindung erhalten wird, die ein Kation zwischen seine Schichten einführen kann, einen Metallocenkomplex und

eine organische Aluminiumverbindung umfasst (JP-A-7-224106).

### Zusammenfassung der Erfindung

- [0011] Gemäß jedem dieser Verfahren ist jedoch etwas feinpulveriger Bestandteil oder formloser Bestandteil im erhaltenen festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder festen Katalysators des homogenen Typs vorhanden. Additionspolymerteilchen, die mit einem solchen Produkt erhalten werden, enthalten eine größere Menge an feinpulverigem Polymer, formlosem Polymer und Agglomeraten, in denen Feinpulver und/oder formloses Polymer gegenseitig anhaften. 5
- [0012] Während Verfahren, die ein Sieben, Sprühverfahren oder Lufttrennverfahren umfassen, zum Entfernen des feinpulverigen Bestandteils bekannt waren, können diese Verfahren nicht als effektive Maßnahme bezeichnet werden, da, wenn diese Verfahren für die Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder eines festen Katalysators des homogenen Typs verwendet werden, die festen Katalysatorbestandteile oder festen Katalysatoren in starkem Maße während dieser Herstellungsverfahren miteinander kollidieren, wobei frischer feinpulveriger Bestandteil oder frischer formloser Bestandteil neu hergestellt wird. 10
- [0013] Unter diesen Umständen ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder einen festen Katalysator des homogenen Typs bereitzustellen, der ein Additionspolymer mit ausgezeichneter Form und Teilcheneigenschaften bei Verwendung als Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle für eine Polymerisation, die durch die Bildung von Additionspolymerteilchen begleitet ist (zum Beispiel Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Massepolymerisation oder dgl.), und ein Verfahren zur Herstellung davon, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers bereitzustellen, in dem ein Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle für eine Polymerisation verwendet wird, die durch die Bildung von Additionspolymerteilchen begleitet ist (zum Beispiel Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Massepolymerisation und dgl.), um ein Additionspolymer mit ausgezeichneter Form und Teilcheneigenschaften herzustellen. 15 20
- [0014] Genauer stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder eines festen Katalysators des homogenen Typs bereit, umfassend einen Schritt zum Entfernen eines feinpulverigen Bestandteils und/oder eines formlosen Bestandteils unter Verwendung eines Unterschieds zwischen ihren Sedimentationsgeschwindigkeiten in einem Lösungsmittel; einen festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder einen festen Katalysator des homogenen Typs, der mit dem Verfahren zur Herstellung erhältlich ist; und ein Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers unter Verwendung des festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder des festen Katalysators des homogenen Typs. 25 30
- [0015] Die Erfindung wird nachstehend im Einzelnen beschrieben.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

- [0016] Das Verfahren zur erfindungsgemäßen Herstellung ist ein Verfahren, in dem ein feinpulveriger Bestandteil und/oder ein formloser Bestandteil, die während der Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder festen Katalysators des homogenen Typs gebildet werden, unter Verwendung des Unterschieds zwischen ihren Sedimentationsgeschwindigkeiten in einem Lösungsmittel entfernt werden. Teilchen erleiden Widerstand durch ein Lösungsmittel während der Sedimentation im Lösungsmittel. Dieser Widerstand wird in großem Maße durch die Größe und Form der Teilchen beeinflusst. Mit anderen Worten, je größer die Teilchengröße ist oder je stärker kugelförmig die Teilchenform ist oder je glatter die Teilchenoberfläche ist, desto schneller ist die Sedimentationsgeschwindigkeit. Im Einzelnen sind diese zum Beispiel in "Kiichiro KUBO, Eiji MIZUTO, Yuzo NAKAGAWA und Sohachiro HAYAKAWA; Powder: Theory and Application (6. Ausg., 1977) beschrieben. 35 40
- [0017] In der vorliegenden Erfindung werden der feinpulverige Bestandteil und der formlose Bestandteil unter Verwendung des Widerstands des Lösungsmittels entfernt. Da der feinpulverige Bestandteil kleinen Teilchendurchmesser aufweist und der formlose Bestandteil unregelmäßige Form aufweist, sind die Sedimentationsgeschwindigkeiten von ihnen gering. Daher werden der feinpulverige Bestandteil und der formlose Bestandteil im Lösungsmittel suspendiert, auch nachdem ein Bestandteil mit großem Teilchendurchmesser und ein Bestandteil mit regelmäßiger und kugelförmiger Form ausgefällt sind. In diesem Zustand kann die Trennung effektiv unter Entfernen eines Teils in Aufschlammungsform, der den feinpulverigen Bestandteil und den formlosen Bestandteil enthält, durchgeführt werden. 45 50
- [0018] Das Verfahren zum Trennen kann in jedem Schritt innerhalb der Schritte zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder festen Katalysators des homogenen Typs durchgeführt werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, durch Wiederdispergieren in einem Lösungsmittel nach Beenden des Herstellungsverfahrens zu trennen. Da jedoch ein Trocknungsschritt im Allgemeinen nach dem Verfahren der Herstellung eingefügt wird, ist die Wiederbenetzung mit einem Lösungsmittel in den Herstellungskosten nachteilig. Daher ist bevorzugt, ein Trennverfahren in der Mitte der Herstellung durchzuführen. Stärker bevorzugt ist, das Trennverfahren in einen Waschschrift einzufügen. Wenn mehrere Waschschrift durchgeföhrt werden, ist weiter bevorzugt, das Trennverfahren im endgültigen Waschschrift durchzuführen. Folglich betrifft ein stärker bevorzugtes Verfahren zur erfindungsgemäßen Herstellung ein Verfahren zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder festen Katalysators des homogenen Typs in einem Waschschrift (weiter bevorzugt im endgültigen Waschschrift) in der Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder festen Katalysators des homogenen Typs, einen Schritt zum Entfernen eines feinpulverigen Bestandteils und/oder formlosen Bestandteils durch Entfernen eines Teils in Aufschlammungsform vor vollständiger Sedimentation eines feinpulverigen Bestandteils und/oder eines formlosen Bestandteils. 55 60
- [0019] Für das in der Trennung verwendete Lösungsmittel kann jedes Lösungsmittel, einschließlich sowohl nicht polare Lösungsmittel, wie aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel und dgl., und polare Lösungsmittel, wie Halogenidlösungsmittel, Etherlösungsmittel, Alkohollösungsmittel; Phenollösungsmittel, Carbonyllösungsmittel, Phosphorsäurederivate, Nitrillösungsmittel, Nitroverbindungen, Aminlösungsmittel, Schwefelverbindungen und dgl., verwendet werden, insofern es inaktiv gegenüber einem festen Katalysatorbestandteil 65

des homogenen Typs oder einem festen Katalysator des homogenen Typs ist. Unter diesen Lösungsmitteln weisen bevorzugte Lösungsmittel eine kleinere Dichte als die echte Dichte eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder eines festen Katalysators des homogenen Typs auf, die zu behandeln sind. Ein Gemisch von mehreren Lösungsmitteln kann ebenfalls verwendet werden.

- 5 [0020] Ein Zeitraum vom Unterbrechen des Rührens in dem Zustand, in dem ein fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder ein fester Katalysator des homogenen Typs im vorstehenden Lösungsmittel durch Rühren suspendiert ist; bis zum Beginn der Entfernung des Teils der Aufschlammungsform, in dem ein feinpulveriger Bestandteil oder ein formloser Bestandteil suspendiert ist, kann beliebig festgelegt werden, und es ist bevorzugt, das Entfernen zu dem Zeitpunkt zu beginnen, bei dem eine Grenzfläche zwischen einer Schicht des ausgefallenen festen Bestandteils und einer oberen Schicht der Schicht des Teils in Aufschlammungsform sichtbar wird. Bei dieser Gelegenheit wird manchmal ein kugelförmiger Bestandteil mit großem Teilchendurchmesser gleichzeitig entfernt, aber seine Menge ist klein und üblicherweise weniger problematisch. Die Wiederholungszahl des Trennverfahrens weist keine Beschränkung auf und kann beliebig gewählt werden. Eine effektive Trennung kann mit einer steigenden Wiederholungszahl durchgeführt werden, wobei eine mehrfache Zahl bevorzugt ist und dreimal oder mehrmals stärker bevorzugt ist. Die Temperatur für die Trennung kann beliebig festgelegt werden. Eine höhere Temperatur ist bevorzugt, da sich manchmal ein formloser Bestandteil löst.

[0021] Das Entfernenverfahren eines Teils in Aufschlammungsform kann mit jedem Verfahren durchgeführt werden, in dem der Teil in Aufschlammungsform entfernt werden kann. Eine Bewegung des Behälters ist nicht erwünscht, da der ausgefallene Bestandteil im Lösungsmittel aufgewirbelt werden kann. Ein bevorzugtes Verfahren ist die Entfernung durch Saugen durch ein von der Oberseite des Behälters aufgehängtes Hohlrohr. Wenn das Rohr aufgehängt wird, ist bevorzugt, das Ende nahe der Oberschicht des ausgefallenen und abgeschiedenen Bestandteils abzusenken. Das hier verwendete Hohlrohr weist kein Filter zum Filtrieren auf.

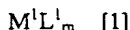
[0022] Wenn das Verfahren in einem Metallbehälter durchgeführt wird, kann die Sedimentation nicht optisch beobachtet werden. Daher ist es schwierig, ein Rohr nahe der oberen Oberfläche des ausgefallenen und abgeschiedenen Bestandteils durch optische Beobachtung zu hängen. Es ist bevorzugt, eine Sedimentationsgeschwindigkeit und ein Sedimentationsvolumen eines zu trennenden Bestandteils vorzubestimmen. Dadurch kann eine Sedimentationszeit und Länge des Rohrs, basierend auf der Beziehung zwischen der Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentationslänge, festgelegt werden und ein effektives Trennverfahren ohne optische Beobachtung durchgeführt werden.

[0023] Der mit dem Verfahren zur erfindungsgemäßen Herstellung hergestellte feste Katalysatorbestandteil des homogenen Typs bedeutet einen festen Katalysatorbestandteil, der dazu in der Lage ist, einen Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle zu bilden, und der feste Katalysator des homogenen Typs bedeutet einen festen Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle. Der hier bezeichnete Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle betrifft ein von dem festen Katalysator des herkömmlichen Typs unterschiedliches Konzept und schließt nicht nur Katalysatoren mit einer einzigen Reaktionsstelle im engeren Sinn ein, die ein Additionspolymer mit enger Molekulargewichtsverteilung und mit enger Bestandteilsverteilung im Fall von Copolymerisation ergeben, sondern auch Katalysatoren ein, die ein Additionspolymer mit breiter Molekulargewichtsverteilung oder ein Additionspolymer mit breiter Bestandteilsverteilung im Fall von Copolymerisation ergeben, sofern die Katalysatoren mit einem Herstellungsverfahren erhalten werden können, das ähnlich zu den für die Katalysatoren mit einer einzigen Reaktionsstelle im engen Sinn ist.

[0024] Der feste Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder feste Katalysator des homogenen Typs, die mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren hergestellt werden, schließt die vorstehend beschriebenen Produkte verschiedenen Typs in Bezug auf den Stand der Technik ein, und wird vorzugsweise für die Herstellung von modifizierten Teilchen des folgenden (I), des folgenden (II) oder des folgenden (III) verwendet und weiter bevorzugt für die Herstellung der modifizierten Teilchen des folgenden (I) verwendet:

(I) Modifiziertes Teilchen, erhältlich durch Inkontaktbringen des folgenden (a), des folgenden (b), der folgenden (c) und 45 Teilchen (d):

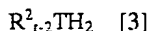
(a) eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel [1]:



(b) eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel [2]:



(c) eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel [3]:



(in den vorstehenden Formeln [1] bis [3] stellt jeweils  $M^1$  ein typisches Metallatom in den Gruppen I, II; XII, XIV oder XV im Periodensystem dar und stellt  $m$  eine Wertigkeit von  $M^1$  dar; stellt  $L^1$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Kohlenwasserstoffrest dar, und wenn mehrere  $L^1$  vorhanden sind, können sie gleich oder verschieden sein; stellt  $R^1$  eine elektronenanziehende Gruppe oder einen Rest dar, der eine elektronenanziehende Gruppe enthält, und wenn mehrere  $R^1$  vorhanden sind, können sie gleich oder verschieden sein; stellt  $R^2$  einen Kohlenwasserstoffrest oder einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest dar; stellt  $T$ , unabhängig voneinander ein Atom der Gruppen XV oder XVI im Periodensystem dar und stellt  $t$  eine Wertigkeit von  $T$  in den jeweiligen Verbindungen dar.),

(II) modifiziertes Teilchen, erhältlich durch Inkontaktbringen eines Aluminioxans (f) und Teilchens (d) und (III) modifiziertes Teilchen, erhältlich durch Inkontaktbringen eines Aluminioxans (f), Teilchens (d) und eines Übergangsmetallbestandteils (g).

[0025] Diese werden nachstehend beschrieben.

(T) Modifiziertes Teilchen, erhältlich durch Inkontaktbringen der vorstehend beschriebenen (a), (b), (c) und (d)

[0026]  $M^1$  in der allgemeinen Formel [1] stellt ein typisches Metallatom der Gruppe I, II, XII, XIV oder XV des Periodensystems (Überarbeitete Ausgabe von IUPAC Inorganic Chemistry Nomenclature 1989) dar. Spezielle Beispiele davon schließen ein Lithiumatom, Natriumatom, Kaliumatom, Rubidiumatom, Cäsiumatom, Berylliumatom, Magnesiumatom, Calciumatom, Strontiumatom, Bariumatom, Zinkatom, Cadmiumatom, Quecksilberatom, Germaniumatom, Zinnatom, Bleiatom, Antimonatom, Bismuthatom und dgl. ein. Als  $M^1$  ist ein Atom der Gruppe XII insbesondere bevorzugt und ein Zinkatom am stärksten bevorzugt.

[0027]  $m$  in der vorstehenden allgemeinen Formel [1] stellt eine Wertigkeit von  $M^1$  dar, und zum Beispiel ist, wenn  $M^1$  ein Zinkatom ist,  $m$  2.

[0028]  $L^1$  in der allgemeinen Formel [1] stellt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Kohlenwasserstoffrest dar, und wenn mehrere  $L^1$  vorhanden sind, können sie zueinander gleich oder verschieden sein. Spezielle Beispiele des Halogenatoms in  $L^1$  schließen ein Fluoratom, ein Chloratom, ein Bromatom und ein Jodatom ein. Als Kohlenwasserstoffrest in  $L^1$  ist ein Alkylrest, ein Arylrest oder ein Aralkylrest bevorzugt.

[0029] Als Alkylrest ist ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele davon schließen eine Methylgruppe, Ethylgruppe, *n*-Propylgruppe, Isopropylgruppe, *n*-Butylgruppe, *sec*-Butylgruppe, *tert*-Butylgruppe, Isobutylgruppe, *n*-Pentylgruppe, Neopentylgruppe, *n*-Hexylgruppe, *n*-Octylgruppe, *n*-Decylgruppe, *n*-Dodecylgruppe, *n*-Pentadecylgruppe, *n*-Eicosylgruppe und dgl. ein. Eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Isopropylgruppe, *tert*-Butylgruppe oder Isobutylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0030] Jeder dieser Alkylreste kann mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, substituiert sein. Beispiele des Alkylrests mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, der mit dem Halogenatom substituiert ist, schließen eine Fluormethylgruppe, Difluormethylgruppe, Trifluormethylgruppe, Chlormethylgruppe, Dichlormethylgruppe, Trichlormethylgruppe, Brommethylgruppe, Dibrommethylgruppe, Tribrommethylgruppe, Jodmethylgruppe, Dijodmethylgruppe, Trijodmethylgruppe, Fluorethylgruppe, Difluorethylgruppe, Trifluorethylgruppe, Tetrafluorethylgruppe, Pentafluorethylgruppe, Chlorethylgruppe, Dichlorethylgruppe, Trichlorethylgruppe, Tetrachlorethylgruppe, Pentachlorethylgruppe, Bromethylgruppe, Dibromethylgruppe, Tribromethylgruppe, Tetrabromethylgruppe, Pentabromethylgruppe, Perfluorpropylgruppe, Perfluorbutylgruppe, Perfluorpentylgruppe, Perfluorhexylgruppe, Perfluoroctylgruppe, Perfluordodecylgruppe, Perfluorpentadecylgruppe, Perfluoreicosylgruppe, Perchlorpropylgruppe, Perchlorbutylgruppe, Perchlorpentylgruppe, Perchlorhexylgruppe, Perchloroctylgruppe, Perchlordodecylgruppe, Perchlorpentadecylgruppe, Perchloreicosylgruppe, Perbrompropylgruppe, Perbrombutylgruppe, Perbrompentylgruppe, Perbromhexylgruppe, Perbromoctylgruppe, Perbromdodecylgruppe, Perbrompentadecylgruppe, Perbromeicosylgruppe und dgl. ein.

[0031] Weiter können diese Alkylreste teilweise mit einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0032] Als Arylrest ist ein Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele davon schließen eine Phenylgruppe, 2-Tolylgruppe, 3-Tolylgruppe, 4-Tolylgruppe, 2,3-Xyllylgruppe, 2,4-Xyllylgruppe, 2,5-Xyllylgruppe, 2,6-Xyllylgruppe, 3,4-Xyllylgruppe, 3,5-Xyllylgruppe, 2,3,4-Trimethylphenylgruppe, 2,3,5-Trimethylphenylgruppe, 2,3,6-Trimethylphenylgruppe, 2,4,6-Trimethylphenylgruppe, 3,4,5-Trimethylphenylgruppe, 2,3,4,5-Tetramethylphenylgruppe, 2,3,4,6-Tetramethylphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetramethylphenylgruppe, Pentamethylphenylgruppe, Ethylphenylgruppe, *n*-Propylphenylgruppe, *iso*-Propylphenylgruppe, *n*-Butylphenylgruppe, *sec*-Butylphenylgruppe, *tert*-Butylphenylgruppe, *n*-Pentylphenylgruppe, Neopentylphenylgruppe, *n*-Hexylphenylgruppe, *n*-Octylphenylgruppe, *n*-Decylphenylgruppe, *n*-Dodecylphenylgruppe, *n*-Tetradecylphenylgruppe, Naphthylgruppe, Anthracenylgruppe und dgl. ein, und eine Phenylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0033] Diese Arylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0034] Als Aralkylrest ist ein Aralkylrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Beispiele davon schließen eine Benzylgruppe, (2-Methylphenyl)methylgruppe, (3-Methylphenyl)methylgruppe, (4-Methylphenyl)methylgruppe, (2,3-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,4-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,5-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,6-Dimethylphenyl)methylgruppe, (3,4-Dimethylphenyl)methylgruppe, (3,5-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,4-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,5-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,6-Trimethylphenyl)methylgruppe, (3,4,5-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,4,6-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methylgruppe, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methylgruppe, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methylgruppe, (Pentamethylphenyl)methylgruppe, (Ethylphenyl)methylgruppe, (*n*-Propylphenyl)methylgruppe, (*iso*-Propylphenyl)methylgruppe, (*n*-Butylphenyl)methylgruppe, (*sec*-Butylphenyl)methylgruppe, (*tert*-Butylphenyl)methylgruppe, (*n*-Pentylphenyl)methylgruppe, (Neopentylphenyl)methylgruppe, (*n*-Hexylphenyl)methylgruppe, (*n*-Octylphenyl)methylgruppe, (*n*-Decylphenyl)methylgruppe, (*n*-Dodecylphenyl)methylgruppe, (*n*-Tetradecylphenyl)methylgruppe, Naphthylmethylgruppe, Anthracenylmethylgruppe und dgl. ein, und eine Benzylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0035] Diese Aralkylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom oder dgl., einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0036] Das vorstehend erwähnte  $L^1$  ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest oder ein Arylrest, stärker bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest und insbesondere bevorzugt ein Alkylrest.

[0037] Die jeweiligen T in den vorstehend erwähnten allgemeinen Formeln [2] und [3] stellen unabhängig ein Atom der Gruppe XV oder Gruppe XVI des Periodensystems (Überarbeitete Ausgabe von IUPAC Inorganic Chemistry Nomenclature 1989) dar. T in der allgemeinen Formel [2] und T' in der allgemeinen Formel [3] können gleich oder verschieden

- den sein. Spezielle Beispiele des Atoms der Gruppe XV schließen ein Stickstoffatom, Phosphoratom und dgl. ein, und spezielle Beispiele des Atoms der Gruppe XVI schließen ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und dgl. ein. Die jeweiligen T sind vorzugsweise unabhängig ein Stickstoffatom oder ein Sauerstoffatom, und stärker bevorzugt ein Sauerstoffatom. Das jeweilige t in den vorstehend erwähnten allgemeinen Formeln [2] und [3] stellt die Wertigkeit von T dar, und zum Beispiel ist, wenn T ein Atom der Gruppe XV ist, t 3, und ist, wenn T ein Atom der Gruppe XVI ist, t 2.
- [0038] Das jeweilige R<sup>1</sup> in der vorstehend erwähnten allgemeinen Formel [2] stellt eine elektronenanziehende Gruppe oder einen Rest dar, der eine elektronenanziehende Gruppe enthält, und wenn mehrere R<sup>1</sup> vorhanden sind, können sie zueinander gleich oder verschieden sein. Als Index der Elektronenanziehungseigenschaft sind die Substituentenkonstante  $\sigma$  der Hammet-Regel und dgl. bekannt, und eine funktionelle Gruppe, in der die Substituentenkonstante  $\sigma$  der Hammet-Regel positiv ist, kann als elektronenanziehende Gruppe aufgeführt werden.
- [0039] Spezielle Beispiele der elektronenanziehenden Gruppe schließen ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom, eine Cyanogruppe, Nitrogruppe, Carbonylgruppe, Sulfongruppe, Phenylgruppe und dgl. ein.
- [0040] Der Rest, der eine elektronenanziehende Gruppe enthält, schließt vorzugsweise einen halogenierten Alkylrest, halogenierten Aryl- und (halogenierten Alkyl)arylrest, cyanierten Arylrest und nitrierten Arylrest, einen Esterrest (einen Alkoxycarbonylrest, Aralkyloxycarbonylrest, Aryloxycarbonylrest), Acylrest und dgl. ein.
- [0041] Spezielle Beispiele des halogenierten Alkylrests schließen eine Fluormethylgruppe, Chlormethylgruppe, Brommethylgruppe, Jodmethylgruppe, Difluormethylgruppe, Dichlormethylgruppe, Dibrommethylgruppe, Dijodmethylgruppe, Trifluormethylgruppe, Trichlormethylgruppe, Tribrommethylgruppe, Trijodmethylgruppe, 2,2,2-Trifluorethylgruppe, 2,2,2-Trichlorethylgruppe, 2,2,2-Tribromethylgruppe, 2,2,2-Trijodethylgruppe, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylgruppe, 2,2,3,3,3-Pentachlorpropylgruppe, 2,2,3,3,3-Pentabrompropylgruppe, 2,2,3,3,3-Pentajodpropylgruppe, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethylgruppe, 2,2,2-Trichlor-1-trichlormethylethylgruppe, 2,2,2-Tribrom-1-tribrommethylethylgruppe, 2,2,2-Trijod-1-trijodmethylethylgruppe, 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethylgruppe, 1,1-Bis(trichlormethyl)-2,2,2-trichlorethylgruppe, 1,1-Bis(tribrommethyl)-2,2,2-tribromethylgruppe, 1,1-Bis(trijodmethyl)-2,2,2-trijodethylgruppe und dgl. ein.
- [0042] Spezielle Beispiele des halogenierten Arylrests schließen eine 2-Fluorphenylgruppe, 3-Fluorphenylgruppe, 4-Fluorphenylgruppe, 2,4-Difluorphenylgruppe, 2,6-Difluorphenylgruppe, 3,4-Difluorphenylgruppe, 3,5-Difluorphenylgruppe, 2,4,6-Trifluorphenylgruppe, 3,4,5-Trifluorphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrafluorphenylgruppe, Pentafluorphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethylphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pentafluorphenylphenylgruppe, Perfluor-1-naphthylgruppe, Perfluor-2-naphthylgruppe, 2-Chlorphenylgruppe, 3-Chlorphenylgruppe, 4-Chlorphenylgruppe, 2,4-Dichlorphenylgruppe, 2,6-Dichlorphenylgruppe, 3,4-Dichlorphenylgruppe, 3,5-Dichlorphenylgruppe, 2,4,6-Trichlorphenylgruppe, 3,4,5-Trichlorphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrachlorphenylgruppe, Pentachlorphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-trichlormethylphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-pentachlorphenylphenylgruppe, Perchlor-1-naphthylgruppe, Perchlor-2-naphthylgruppe, 2-Bromphenylgruppe, 3-Bromphenylgruppe, 4-Bromphenylgruppe, 2,4-Dibromphenylgruppe, 2,6-Dibromphenylgruppe, 3,4-Dibromphenylgruppe, 3,5-Dibromphenylgruppe, 2,4,6-Tribromphenylgruppe, 3,4,5-Tribromphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrabromphenylgruppe, Pentabromphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrabrom-4-tribrommethylphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrabrom-4-pentabromphenylphenylgruppe, Perbrom-1-naphthylgruppe, Perbrom-2-naphthylgruppe, 2-Jodphenylgruppe, 3-Jodphenylgruppe, 4-Jodphenylgruppe, 2,4-Dijodphenylgruppe, 2,6-Dijodphenylgruppe, 3,4-Dijodphenylgruppe, 3,5-Dijodphenylgruppe, 2,4,6-Trijodphenylgruppe, 3,4,5-Trijodphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrajodphenylgruppe, Pentajodphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrajod-4-trijodmethylphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrajod-4-pentajodphenylphenylgruppe, Perjod-1-naphthylgruppe, Perjod-2-naphthylgruppe und dgl. ein.
- [0043] Spezielle Beispiele des (halogenierten Alkyl)arylrests schließen eine 2-(Trifluormethyl)phenylgruppe, 3-(Trifluormethyl)phenylgruppe, 4-(Trifluormethyl)phenylgruppe, 2,6-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylgruppe, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenylgruppe, 3,4,5-Tris(trifluormethyl)phenylgruppe und dgl. ein.
- [0044] Spezielle Beispiele des cyanierten Arylrests schließen eine 2-Cyanophenylgruppe, 3-Cyanophenylgruppe, 4-Cyanophenylgruppe und dgl. ein.
- [0045] Spezielle Beispiele des nitrierten Arylrests schließen eine 2-Nitrophenylgruppe, 3-Nitrophenylgruppe, 4-Nitrophenylgruppe und dgl. ein.
- [0046] Spezielle Beispiele des Esterrests schließen eine Methoxycarbonylgruppe, Ethoxycarbonylgruppe, n-Propoxycarbonylgruppe, Isopropoxycarbonylgruppe, Phenoxycarbonylgruppe, Trifluormethoxycarbonylgruppe, Pentafluorphenoxycarbonylgruppe und dgl. ein.
- [0047] Spezielle Beispiele des Acylrests schließen eine Formylgruppe, Ethanoylgruppe, Propanoylgruppe, Butanoylgruppe, Trifluorethanoylgruppe, Benzoylgruppe, Pentafluorbenzoylgruppe und dgl. ein.
- [0048] R<sup>1</sup> ist vorzugsweise ein halogenierter Kohlenwasserstoffrest und stärker bevorzugt der halogenierte Alkylrest oder halogenierte Arylrest. Weiter bevorzugt ist eine Fluormethylgruppe, Difluormethylgruppe, Trifluormethylgruppe, 2,2,2-Trifluorethylgruppe, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylgruppe, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethylgruppe, 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethylgruppe, 2-Fluorphenylgruppe, 3-Fluorphenylgruppe, 4-Fluorphenylgruppe, 2,4-Difluorphenylgruppe, 2,6-Difluorphenylgruppe, 3,4-Difluorphenylgruppe, 3,5-Difluorphenylgruppe, 3,4,5-Trifluorphenylgruppe, 2,4,6-Trifluorphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrafluorphenylgruppe, Pentafluorphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluorphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pentafluorphenylgruppe, Perfluor-1-naphthylgruppe, Perfluor-2-naphthylgruppe, Chlormethylgruppe, Dichlormethylgruppe, Trichlormethylgruppe, 2,2,2-Trichlorethylgruppe, 2,2,3,3,3-Pentachlorpropylgruppe, 2,2,2-Trichlor-1-trichlormethylethylgruppe, 1,1-Bis(trichlormethyl)-2,2,2-trichlorethylgruppe, 4-Chlorphenylgruppe, 2,6-Dichlorphenylgruppe, 3,5-Dichlorphenylgruppe, 2,4,6-Trichlorphenylgruppe, 3,4,5-Trichlorphenylgruppe oder Pentachlorphenylgruppe. Ein Fluoralkylrest oder ein Fluorarylrest ist insbesondere bevorzugt und eine Trifluormethylgruppe, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethylgruppe, 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethylgruppe, 3,5-Difluorphenylgruppe, 3,4,5-Trifluorphenylgruppe oder Pentafluorphenylgruppe am stärksten bevorzugt.
- [0049] R<sup>2</sup> stellt in der allgemeinen Formel [3] einen Kohlenwasserstoffrest oder einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest dar. Der Kohlenwasserstoffrest in R<sup>2</sup> ist vorzugsweise ein Alkylrest, Arylrest oder Aralkylrest und der gleiche Kohlenwasserstoffrest, wie in der allgemeinen Formel [1] als L<sup>1</sup> veranschaulicht, wird verwendet. Der halogenierte Koh-

lenwasserstoffrest in  $R^2$  schließt einen halogenierten Alkylrest, halogenierten Arylrest oder (halogenierten Alkyl)arylrest und dgl. ein, und der gleiche halogenierte Alkylrest, halogenierte Arylrest und (halogenierte Alkyl)aryrest, wie als spezielle Beispiele der elektronenanziehenden Gruppe in  $R^1$  der allgemeinen Formel [2] aufgeführt, werden verwendet.

[0050]  $R^2$  in der allgemeinen Formel [3] ist vorzugsweise ein halogenierter Kohlenwasserstoffrest und weiter bevorzugt ein fluorierter Kohlenwasserstoffrest.

[0051] Spezielle Beispiele der Verbindung (a) in dem Fall, wenn  $M^1$  ein Zinkatom ist, schließen Dialkylzinkverbindungen, wie Dimethylzink, Diethylzink, Dipropylzink, Di-n-butylzink, Diisobutylzink, Di-n-hexylzink und dgl.; Diarylzinkverbindungen, wie Diphenylzink, Dinaphthylzink, Bis(pentafluorphenyl)zink und dgl.; Dialkenylzinkverbindungen, wie Diallylzink und dgl.; Dialkylzinkhalogenide, wie Methylzinkchlorid, Ethylzinkchlorid, Propylzinkchlorid, n-Butylzinkchlorid, Isobutylzinkchlorid, n-Hexylzinkchlorid, Methylzinkbromid, Ethylzinkbromid, Propylzinkbromid, n-Butylzinkbromid, Isobutylzinkbromid, n-Hexylzinkbromid, Methylzinkjodid, Ethylzinkjodid, Propylzinkjodid, n-Butylzinkjodid, Isobutylzinkjodid, n-Hexylzinkjodid und dgl.; Zinkhalogenide, wie Zinkfluorid, Zinkchlorid, Zinkbromid und Zinkjodid; und dgl. ein.

[0052] Die Verbindungen (a) sind vorzugsweise Dialkylzinkverbindungen, weiter bevorzugt Dimethylzink, Diethylzink, Dipropylzink, Di-n-butylzink, Diisobutylzink, Di-n-hexylzink, und insbesondere ist Dimethylzink oder Diethylzink bevorzugt.

[0053] Spezielle Beispiele der Verbindung (b) schließen Amine, wie Di(fluormethyl)amin, Di(chlormethyl)amin, Di(brommethyl)amin, Di(jodmethyl)amin, Bis(difluormethyl)amin, Bis(dichlormethyl)amin, Bis(dibrommethyl)amin, Bis(dijodmethyl)amin, Bis(trifluormethyl)amin, Bis(trichlormethyl)amin, Bis(tribrommethyl)amin, Bis(trijodmethyl)amin, Bis-(2,2,2-trifluorethyl)amin, Bis(2,2,2-trichlorethyl)amin, Bis(2,2,2-tribrommethyl)amin, Bis(2,2,2-trijode-thyl)amin, Bis(2,2,3,3,3-pentafluorpropyl)amin, Bis(2,2,3,3,3-pentachlorpropyl)amin, Bis(2,2,3,3,3-pentabrompropyl)amin, Bis(2,2,3,3,3-pentajodpropyl)amin, Bis(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)amin, Bis(2,2,2-trichlor-1-trichlormethylethyl)amin, Bis(2,2,2-tribrom-1-tribrommethylethyl)amin, Bis(2,2,2-trijod-1-trijodmethylethyl)amin, Bis(1,1-bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethyl)amin, Bis(1,1-bis(trichlormethyl)-2,2,2-trichlorethyl)amin, Bis(1,1-bis(tribrommethyl)-2,2,2-tribromethylethyl)amin, Bis(1,1-bis(trijodmethyl)-2,2,2-trijode-thyl)amin, Bis(2-fluorphenyl)amin, Bis(3-fluorphenyl)amin, Bis(4-fluorphenyl)amin, Bis(2-chlorphenyl)amin, Bis(3-chlorphenyl)amin, Bis(4-chlorphe-nyl)amin, Bis(2-bromphenyl)amin, Bis(3-bromphenyl)amin, Bis(4-bromphenyl)amin, Bis(2-jodphenyl)amin, Bis(3-jodphenyl)amin, Bis(4-jodphenyl)amin, Bis(2,6-difluorphenyl)amin, Bis(3,5-difluorphenyl)amin, Bis(2,6-dichlorphe-nyl)amin, Bis(3,5-dichlorphenyl)amin, Bis(2,6-dibromphenyl)amin, Bis(3,5-dibromphenyl)amin, Bis(2,6-dijodphe-nyl)amin, Bis(3,5-dijodphenyl)amin, Bis(2,4,6-trifluorphenyl)amin, Bis(2,4,6-trichlorphenyl)amin, Bis(2,4,6-tribromphenyl)amin, Bis(2,4,6-trijodphenyl)amin, Bis(3,4,5-trifluorphenyl)amin, Bis(3,4,5-trichlorphenyl)amin, Bis(3,4,5-tribromphenyl)amin, Bis(3,4,5-trijodphenyl)amin, Bis(pentafluorphenyl)amin, Bis(pentachlorphenyl)amin, Bis(pentabromphenyl)amin, Bis(pentajodphenyl)amin, Bis(2-(trifluormethyl)phenyl)amin, Bis(3-(trifluormethyl)phenyl)amin, Bis(4-(trifluormethyl)phenyl)amin, Bis(2,6-di(trifluormethyl)phenyl)amin, Bis(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)amin, Bis(2,4,6-tri(trifluormethyl)phenyl)amin, Bis(3,4,5-tri(trifluormethyl)phenyl)amin, Bis(2-cyanophenyl)amin, Bis(3-cyanophenyl)amin, Bis(4-cyanophenyl)amin, Bis(2-nitrophenyl)amin, Bis(3-nitrophenyl)amin, Bis(4-nitrophe-nyl)amin und dgl. ein. Weiter können Phosphinverbindungen, in denen ein Stickstoffatom in den vorstehend erwähnten Aminverbindungen durch ein Phosphoratom ersetzt ist, und dgl. auch aufgeführt werden. Genauer sind diese Phosphinverbindungen Verbindungen, in denen das beschriebene "amin" durch "phosphin" ersetzt ist.

[0054] Wenn die Verbindung (b) ein Alkohol ist, schließen spezielle Beispiele davon Fluorimethanol, Chlormethanol, Brommethanol, Jodmethanol, Difluormethanol, Dichlormethanol, Dibrommethanol, Dijodmethanol, Trifluormethanol, Trichlormethanol, Tribrommethanol, Trijodmethanol, 2,2,2-Trifluorethanol, 2,2,2-Trichlorethanol, 2,2,2-Tribrommethanol, 2,2,2-Trijodeethanol, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropanol, 2,2,3,3,3-Pentachlorpropanol, 2,2,3,3,3-Pentabrompropanol, 2,2,3,3,3-Pentajodpropanol, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethanol, 2,2,2-Trichlor-1-trichlormethylethanol, 2,2,2-Tribrom-1-tribrommethylethanol, 2,2,2-Trijod-1-trijodmethylethanol, 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethanol, 1,1-Bis(trichlormethyl)-2,2,2-trichlorethanol, 1,1-Bis(tribrommethyl)-2,2,2-tribromethanol, 1,1-Bis(trijodmethyl)-2,2,2-trijodeethanol und dgl. ein. Weiter werden Thiolverbindungen, in denen ein Sauerstoffatom in den vorstehend erwähnten Alkoholverbindungen durch ein Schwefelatom ersetzt ist, und dgl. ebenfalls veranschaulicht. Genauer sind diese Thiolverbindungen Verbindungen, in denen zum Beispiel Methanol, Ethanol und Propanol durch Methanthiol, Ethanthiol bzw. Propanthiol ersetzt sind.

[0055] Wenn die Verbindungen (b) Phenole sind, schließen spezielle Beispiele davon 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 2,4-Difluorphenol, 2,6-Difluorphenol, 3,4-Difluorphenol, 3,5-Difluorphenol, 3,4,5-Trifluorphenol, 2,4,6-Trifluorphenol, 2,3,5,6-Tetrafluorphenol, Pentafluorphenol, 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethylphenol, 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pentafluorphenylphenol, Perfluor-1-naphthol, Perfluor-2-naphthol, 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 3,4-Dichlorphenol, 3,5-Dichlorphenol, 3,4,5-Trichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,3,5,6-Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-trichlormethylphenol, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-pentachlorphenylphenol, Perchlor-1-naphthol, Perchlor-2-naphthol, 2-Bromphenol, 3-Bromphenol, 4-Bromphenol, 2,4-Dibromphenol, 2,6-Dibromphenol, 3,4-Dibromphenol, 3,5-Dibromphenol, 3,4,5-Tribromphenol, 2,4,6-Tribromphenol, 2,3,5,6-Tetrabromphenol, Pentabromphenol, 2,3,5,6-Tetrabrom-4-tribrommethylphenol, 2,3,5,6-Tetrabrom-4-pentabromphenylphenol, Perbrom-1-naphthol, Perbrom-2-naphthol, 2-Jodphenol, 3-Jodphenol, 4-Jodphenol, 2,4-Dijodphenol, 2,6-Dijodphenol, 3,4-Dijodphenol, 3,5-Dijodphenol, 3,4,5-Trijodphenol, 2,4,6-Trijodphenol, 2,3,5,6-Tetrajodphenol, Pentajodphenol, 2,3,5,6-Tetrajod-4-trijodmethylphenol, 2,3,5,6-Tetrajod-4-pentajodphenylphenol, Perjod-1-naphthol, Perjod-2-naphthol, 2-(Trifluormethyl)phenol, 3-(Trifluormethyl)phenol, 4-(Trifluormethyl)phenol, 2,6-Bis(trifluormethyl)phenol, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenol, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol, 3,4,5-Tris(trifluormethyl)phenol, 2-Cyanophenol, 3-Cyanophenol, 4-Cyanophenol, 2-Nitrophenol, 3-Nitrophenol, 4-Nitrophenol und dgl. ein. Weiter werden Thiophenolverbindungen, in denen ein Sauerstoffatom in den vorstehend erwähnten Phenolverbindungen durch ein Schwefelatom ersetzt ist, und dgl. ebenfalls veranschaulicht. Genauer sind diese Thiophenolverbindungen, Verbindungen, in denen das beschriebene "phenol" durch "thiophenol" ersetzt ist.



[0056] Die Verbindung (b) ist vorzugsweise Bis(trifluormethyl)amin, Bis(2,2,2-trifluorethyl)amin, Bis(2,2,3,3,3-pentafluorpropyl)amin, Bis(2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethyl)amin, Bis(1,1-bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethyl)amin oder Bis(pentafluorphenyl)amin als Amine; Trifluormethanol, 2,2,2-Trifluorethanol, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropanol, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethanol oder 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethanol als Alkohole; 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 2,6-Difluorphenol, 3,5-Difluorphenol, 3,4,5-Trifluorphenol, 2,4,6-Trifluorphenol, Pentafluorphenol, 2-(Trifluormethyl)phenol, 3-(Trifluormethyl)phenol, 4-(Trifluormethyl)phenol, 2,6-Bis-(trifluormethyl)phenol, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenol, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol oder 3,4,5-Tris(trifluormethyl)phenol als Phenole.

[0057] Die Verbindung (b) ist stärker bevorzugt Bis(trifluormethyl)amin, Bis(pentafluorphenyl)amin, Trifluormethanol, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethanol, 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethanol, 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 2,6-Difluorphenol, 3,5-Difluorphenol, 2,4,6-Trifluorphenol, 3,4,5-Trifluorphenol, Pentafluorphenol, 4-(Trifluormethyl)phenol, 2,6-Bis(trifluormethyl)phenol oder 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol und weiter bevorzugt 3,5-Difluorphenol, 3,4,5-Trifluorphenol, Pentafluorphenol oder 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethanol.

[0058] Die Verbindungen (c) sind vorzugsweise Wasser, Schwefelwasserstoff, ein Alkylamin, Arylamin, Aralkylamin, halogeniertes Alkylamin, halogeniertes Arylamin und (halogeniertes Alkyl)arylamin, und spezielle Beispiele davon schließen Wasser, Schwefelwasserstoff, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, sec-Butylamin, tert-Butylamin, Isobutylamin, n-Pentylamin, Neopentylamin, Isopentylamin, Amylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Pentadecylamin, n-Eicosylamin, Allylamin, Cyclopentadienylamin, Anilin, 2-Tolylamin, 3-Tolylamin, 4-Tolylamin, 2,3-Xylylamin, 2,4-Xylylamin, 2,5-Xylylamin, 2,6-Xylylamin, 3,4-Xylylamin, 3,5-Xylylamin, 2,3,4-Trimethylanilin, 2,3,5-Trimethylanilin, 2,3,6-Trimethylanilin, 2,4,6-Trimethylanilin, 3,4,5-Trimethylanilin, 2,3,4,5-Tetramethylanilin, 2,3,4,6-Tetramethylanilin, 2,3,5,6-Tetramethylanilin, Pentamethylanilin, Ethylanilin, n-Propylanilin, Isopropylanilin, n-Butylanilin, sec-Butylanilin, tert-Butylanilin, n-Pentylanilin, Neopentylanilin, n-Hexylanilin, n-Octylanilin, n-Decylanilin, n-Dodecylanilin, n-Tetradecylanilin, Naphthylamin, Anthracenylamin, Benzylamin, (2-Methylphenyl)methylamin, (3-Methylphenyl)methylamin, (4-Methylphenyl)methylamin, (2,3-Dimethylphenyl)methylamin, (2,4-Dimethylphenyl)methylamin, (2,5-Dimethylphenyl)methylamin, (2,6-Dimethylphenyl)methylamin, (3,4-Dimethylphenyl)methylamin, (3,5-Dimethylphenyl)methylamin, (2,3,4-Trimethylphenyl)methylamin, (2,3,5-Trimethylphenyl)methylamin, (2,3,6-Trimethylphenyl)methylamin, (3,4,5-Trimethylphenyl)methylamin, (2,4,6-Trimethylphenyl)methylamin, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methylamin, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methylamin, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methylamin, (Pentamethylphenyl)methylamin, (Ethylphenyl)methylamin, (n-Propylphenyl)methylamin, (Isopropylphenyl)methylamin, (n-Butylphenyl)methylamin, (sec-Butylphenyl)methylamin, (tert-Butylphenyl)methylamin, (n-Pentylphenyl)methylamin, (Neopentylphenyl)methylamin, (n-Hexylphenyl)methylamin, (n-Octylphenyl)methylamin, (n-Decylphenyl)methylamin, (n-Tetradecylphenyl)methylamin, Naphthylmethylamin, Anthracenylmethylamin, Fluormethylamin, Chlormethylamin, Brommethylamin, Jodmethylamin, Difluormethylamin, Dichlormethylamin, Dibrommethylamin, Dijodmethylamin, Trifluormethylamin, Trichlormethylamin, Tribrommethylamin, Trijodmethylamin, 2,2,2-Trifluorethylamin, 2,2,2-Trichlorethylamin, 2,2,2-Tribromethylamin, 2,2,2-Trijodethylamin, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylamin, 2,2,3,3,3-Pentachlorpropylamin, 2,2,3,3,3-Pentabrompropylamin, 2,2,3,3,3-Pentajodpropylamin, 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylethylamin, 2,2,2-Trichlor-1-trichlormethylethylamin, 2,2,2-Tribrom-1-tribrommethylethylamin, 2,2,2-Trijod-1-trijodmethylethylamin, 1,1-Bis(trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethylamin, 1,1-Bis(trichlormethyl)-2,2,2-trichlorethylamin, 1,1-Bis(tribrommethyl)-2,2,2-tribromethylamin, 1,1-Bis(trijodmethyl)-2,2,2-trijodethylamin, Perfluorpropylamin, Perchlorpropylamin, Perbrompropylamin, Perjodpropylamin, Perfluorbutylamin, Perchlorbutylamin, Perbrombutylamin, Perjodbutylamin, Perfluorpenylamin, Perchlorpenylamin, Perbrompenylamin, Perjodpenylamin, Perfluorhexylamin, Perchlorhexylamin, Perbromhexylamin, Perjodhexylamin, Perfluoroctylamin, Perchloroctylamin, Perbromoctylamin, Perjodoctylamin, Perfluordodecylamin, Perchlordodecylamin, Perbromdodecylamin, Perjoddodecylamin, Perfluorpentadecylamin, Perchlorpentadecylamin, Perbrompentadecylamin, Perjodpentadecylamin, Perfluoreicosylamin, Perchlorcicosylamin, Perbromeicosylamin, Perjodeicosylamin, 2-Fluoranilin, 3-Fluoranilin, 4-Fluoranilin, 2-Chloranilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 2-Bromanilin, 3-Bromanilin, 4-Bromanilin, 2-Jodanilin, 3-Jodanilin, 4-Jodanilin, 2,6-Difluoranilin, 3,5-Difluoranilin, 2,6-Dichloranilin, 3,5-Dichloranilin, 2,6-Dibromanilin, 3,5-Dibromanilin, 2,6-Dijodanilin, 3,5-Dijodanilin, 2,4,6-Trifluoranilin, 2,4,6-Trichloranilin, 2,4,6-Tribromanilin, 2,4,6-Trijodanilin, 3,4,5-Trifluoranilin, 3,4,5-Trichloranilin, 3,4,5-Tribromanilin, 3,4,5-Trijodanilin, Pentafluoranilin, Pentachloranilin, Pentabromanilin, Pentajodanilin, 2-(Trifluormethyl)anilin, 3-(Trifluormethyl)anilin, 4-(Trifluormethyl)anilin, 2,6-Di(trifluormethyl)anilin, 3,5-Di(trifluormethyl)anilin, 2,4,6-Tri(trifluormethyl)anilin und 3,4,5-Tri(trifluormethyl)anilin; stärker bevorzugt Wasser, Schwefelwasserstoff, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, sec-Butylamin, tert-Butylamin, Isobutylamin, n-Octylamin, Anilin, 2,6-Xylylamin, 2,4,6-Trimethylanilin, Naphthylamin, Anthracenylamin, Benzylamin, Trifluormethylamin, Pentafluorethylamin, Perfluorpropylamin, Perfluorbutylamin, Perfluorpenylamin, Perfluorhexylamin, Perfluoroctylamin, Perfluordodecylamin, Perfluorpentadecylamin, Perfluoreicosylamin, 2-Fluoranilin, 3-Fluoranilin, 4-Fluoranilin, 2,6-Difluoranilin, 3,5-Difluoranilin, 2,4,6-Trifluoranilin, 3,4,5-Trifluoranilin, Pentafluoranilin, 2-(Trifluormethyl)anilin, 3-(Trifluormethyl)anilin, 4-(Trifluormethyl)anilin, 2,6-Bis(trifluormethyl)anilin, 3,5-Bis(trifluormethyl)anilin, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)anilin oder 3,4,5-Tri(trifluormethyl)anilin; insbesondere bevorzugt Wasser, Trifluormethylamin, Perfluorbutylamin, Perfluoroctylamin, Perfluorpentadecylamin, 2-Fluoranilin, 3-Fluoranilin, 4-Fluoranilin, 2,6-Difluoranilin, 3,5-Difluoranilin, 2,4,6-Trifluoranilin, 3,4,5-Trifluoranilin, Pentafluoranilin, 2-(Trifluormethyl)anilin, 3-(Trifluormethyl)anilin, 4-(Trifluormethyl)anilin, 2,6-Bis(trifluormethyl)anilin, 3,5-Bis(trifluormethyl)anilin, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)anilin und 3,4,5-Tri(trifluormethyl)anilin; und am stärksten bevorzugt Wasser und Pentafluoranilin ein.

[0059] Als Teilchen (d) können vorzugsweise jene verwendet werden, die allgemein als Träger verwendet werden. Eine poröse Substanz mit enger Verteilung des Teilchendurchmessers ist bevorzugt, und eine anorganische Substanz oder ein organisches Polymer wird vorzugsweise verwendet und eine anorganische Substanz stärker bevorzugt verwendet. Bezüglich der Teilchen (d) beträgt von der Verteilung des erhaltenen Polymerdurchmessers die geometrische Standardabweichung der Teilchendurchmesser, auf das Volumen bezogen, vorzugsweise 2,5 oder weniger, stärker bevorzugt 2,0 oder weniger, am stärksten bevorzugt 1,7 oder weniger.



[0060] Beispiele der anorganischen Substanz, die als Teilchen (d) in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, schließen anorganische Oxide und Magnesiumverbindungen ein, und Tone und Tonminerale können ebenfalls verwendet werden, wenn keine Probleme entstehen. Diese anorganischen Substanzen können in Kombination verwendet werden.

[0061] Spezielle Beispiele des anorganischen Oxids schließen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ThO}_2$  und Gemische davon, wie  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  usw. ein. Unter diesen anorganischen Oxiden sind  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bevorzugt und ist  $\text{SiO}_2$  insbesondere bevorzugt. Das vorstehende anorganische Oxid kann eine kleine Menge Carbonat-, Sulfat-, Nitrat- und Oxidbestandteile, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , usw., enthalten.

[0062] Beispiele des Tons oder Tonminerals schließen Kaolin, Bentonit, Kibushi-Ton, Gaeromton, Allopan, Hisingerit, Pyrophyllit, Talkum, die Glimmergruppe, die Montmorillonitgruppe, Vermiculit, die Chloritgruppe, Palygorskit, Kaolinit, Nacrit, Dickit, Halloycit und dgl. ein. Unter diesen sind Smektit, Montmorillonit, Hectorit, Raponit und Saponit bevorzugt und Montmorillonit und Hectorit stärker bevorzugt. Unter den anorganischen Substanzen werden anorganische Oxide vorzugsweise verwendet.

[0063] Es ist erforderlich, dass diese anorganischen Substanzen getrocknet werden, um im Wesentlichen das Wasser zu entfernen, und die durch Wärmebehandlung getrockneten sind bevorzugt. Die Wärmebehandlung wird normalerweise bei der Temperatur von 100 bis 1500°C, vorzugsweise 100 bis 1000°C und stärker bevorzugt 200 bis 800°C, durchgeführt. Die Erwärmungsdauer ist nicht besonders beschränkt, aber vorzugsweise 10 Minuten bis 50 Stunden, stärker bevorzugt 1 bis 30 Stunden. Weiter kann während der Wärmebehandlung ein Verfahren des Strömens eines getrockneten Inertgases (z. B. Stickstoff, Argon) mit festgelegter Fließgeschwindigkeit oder ein Verfahren des Evakuierens verwendet werden, aber das Verfahren ist nicht beschränkt.

[0064] Der mittlere Teilchendurchmesser der anorganischen Substanz beträgt vorzugsweise 5 bis 1000  $\mu\text{m}$ , stärker bevorzugt 10 bis 500  $\mu\text{m}$  und am stärksten bevorzugt 10 bis 100  $\mu\text{m}$ . Das Porenvolumen beträgt vorzugsweise nicht weniger als 0,1 ml/g und stärker bevorzugt 0,3 bis 10 ml/g. Die spezifische Oberfläche beträgt vorzugsweise 10 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  und stärker bevorzugt 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .

[0065] Als organisches Polymer, das als Teilchen (d) in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann jedes organische Polymer verwendet werden und ein Gemisch von mehreren Arten von organischem Polymer ebenfalls verwendet werden.

[0066] Als organisches Polymer, das als Teilchen (d) verwendet werden kann, ist ein Polymer mit einer funktionellen Gruppe, die ein aktives Wasserstoffatom enthält, oder eine nicht protonengebende Lewis-basische funktionelle Gruppe bevorzugt.

[0067] Die funktionelle Gruppe, die ein aktives Wasserstoffatom enthält, kann jede sein, die ein aktives Wasserstoffatom enthält, und ist nicht besonders beschränkt. Spezielle Beispiele davon schließen eine primäre Aminogruppe, sekundäre Aminogruppe, Iminogruppe, Amidgruppe, Hydrazidgruppe, Amidinogruppe, Hydroxylgruppe, Hydroperoxygruppe, Carboxylgruppe, Formylgruppe, Carbamoylgruppe, Sulfonsäuregruppe, Sulfinsäuregruppe, Sulfensäuregruppe, Thiolgruppe, Thioformylgruppe, Pyrrolylgruppe, Imidazolylgruppe, Piperidylgruppe, Indazolylgruppe, Carbazolylgruppe und dgl. ein. Unter ihnen ist eine primäre Aminogruppe, sekundäre Aminogruppe, Iminogruppe, Amidgruppe, Hydroxylgruppe, Formylgruppe, Carboxylgruppe, Sulfonsäuregruppe oder Thiolgruppe bevorzugt. Eine primäre Aminogruppe, sekundäre Aminogruppe, Amidgruppe oder Hydroxylgruppe ist insbesondere bevorzugt. Diese Reste können mit einem Halogenatom oder einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein.

[0068] Die nicht protonengebende Lewis-basische funktionelle Gruppe kann jede funktionelle Gruppe mit einem Lewis-basischen Teil sein, die kein aktives Wasserstoffatom enthält, und ist nicht besonders beschränkt. Spezielle Beispiele davon schließen eine Pyridylgruppe, N-substituierte Imidazolylgruppe, N-substituierte Indazolylgruppe, Nitrilgruppe, Azidogruppe, N-substituierte Iminogruppe, N,N-substituierte Aminogruppe, N,N-substituierte Aminoxygruppe, N,N,N-substituierte Hydrazinogruppe, Nitrosogruppe, Nitrogruppe, Nitroxygruppe, Furylgruppe, Carbonylgruppe, Thiocarbonylgruppe, einen Alkoxyrest, Alkylalkoxyrest, N,N-substituierten Carbamoylrest, Thioalkoxyrest, eine substituierte Sulfinylgruppe, substituierte Sulfonylgruppe, substituierte Sulfonsäuregruppe und dgl. ein. Ein heterocyclischer Rest ist bevorzugt und ein aromatischer heterocyclischer Rest mit einem Sauerstoffatom und/oder einem Stickstoffatom im Ring stärker bevorzugt. Unter ihnen sind eine Pyridylgruppe, N-substituierte Imidazolylgruppe und N-substituierte Indazolylgruppe besonders bevorzugt und ist eine Pyridylgruppe am stärksten bevorzugt. Diese Reste können mit einem Halogenatom oder einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein.

[0069] Die Menge der funktionellen Gruppe, die ein aktives Wasserstoffatom enthält, oder der nicht protonengebenden Lewis-basischen funktionellen Gruppe ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 0,01 bis 50 mmol/g und stärker bevorzugt 0,1 bis 20 mmol/g, in Bezug auf die molare Menge der funktionellen Gruppe pro g des organischen Polymers.

[0070] Das organische Polymer mit der funktionellen Gruppe kann zum Beispiel durch Polymerisation eines Monomers mit einer funktionellen Gruppe, die ein aktives Wasserstoffatom enthält, oder einer nicht protonengebenden Lewis-basischen funktionellen Gruppe und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Gruppen oder durch Copolymerisieren dieses Monomers und eines anderen Monomers mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe erhalten werden. Zu diesem Zeitpunkt ist bevorzugt, die vorstehenden Monomere mit einem vernetzenden polymerisierbaren Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Bindungen zu copolymerisieren.

[0071] Beispiele des Monomers mit einer funktionellen Gruppe, die ein aktives Wasserstoffatom enthält, oder einer nicht protonengebenden Lewis-basischen funktionellen Gruppe schließen das vorstehende Monomer mit einer ein aktives Wasserstoffatom enthaltenden funktionellen Gruppe und einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe oder ein Monomer mit einer funktionellen Gruppe mit einem Lewis-basischen Teil, die kein aktives Wasserstoffatom enthält, und einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe ein.

[0072] Beispiele der polymerisierbaren ungesättigten Gruppe schließen Alkenylreste, wie eine Vinylgruppe, Allylgruppe und dgl.; Alkynylreste, wie eine Ethinylgruppe und dgl., ein. Beispiele des Monomers mit einer ein aktives Wasser-

stoffatomen enthaltenden funktionellen Gruppe und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Gruppen schließen ein eine Vinylgruppe enthaltendes primäres Amin, ein eine Vinylgruppe enthaltendes sekundäres Amin, eine eine Vinylgruppe enthaltende Amidverbindung und eine eine Vinylgruppe enthaltende Hydroxyverbindung ein. Spezielle Beispiele davon schließen N-(1-Ethenyl)amin, N-(2-Propenyl)amin, N-(1-Ethenyl)-Nethylamin, N-(2-Propenyl)-N-methylamin, 1-Ethenylamid, 2-Propenylamid, N-Methyl-(1-ethenyl)amid, N-Methyl-(2-propenyl)amid, Vinylalkohol, 2-Propen-1-ol, 3-Buten-1-ol und dgl. ein.

[0073] Spezielle Beispiele des Monomers mit einer funktionellen Gruppe mit einem Lewis-basischen Teil, der kein aktives Wasserstoffatom enthält, und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Gruppen schließen Vinylpyridin, Vinyl(N-substituiertes)imidazol und Vinyl(N-substituiertes)indazol ein.

[0074] Die anderen Monomere mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe schließen Ethylen,  $\alpha$ -Olefine, aromatische Vinylverbindungen und dgl. ein, und spezielle Beispiele davon schließen Ethylen, Propylen, Buten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1, Styrol und dgl. ein. Unter ihnen ist Ethylen oder Styrol bevorzugt. Zwei oder mehrere Arten dieser Monomere können verwendet werden.

[0075] Spezielle Beispiele des vernetzenden polymerisierbaren Monomers mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen schließen Divinylbenzol und dgl. ein.

[0076] Der mittlere Teilchendurchmesser des organischen Polymers beträgt vorzugsweise 5 bis 1000  $\mu\text{m}$  und stärker bevorzugt 10 bis 500  $\mu\text{m}$ . Das Porenvolumen ist vorzugsweise nicht geringer als 0,1 ml/g und stärker bevorzugt 0,3 bis 10 ml/g. Die spezifische Oberfläche beträgt vorzugsweise 10 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  und stärker bevorzugt 50 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .

[0077] Es ist bevorzugt, dass diese organischen Polymere getrocknet werden, um im Wesentlichen Wasser zu entfernen, und die zum Beispiel durch Wärmebehandlung getrockneten sind bevorzugt. Die Wärmebehandlung wird normalerweise bei der Temperatur von 30 bis 400°C, vorzugsweise 50 bis 200°C und stärker bevorzugt 75 bis 150°C, durchgeführt. Die Erwärmungsdauer ist nicht besonders beschränkt, beträgt aber vorzugsweise 30 Minuten bis 50 Stunden, stärker bevorzugt 1 bis 30 Stunden. Weiter kann während der Wärmebehandlung ein Verfahren des Strömens eines getrockneten Inertgases (z. B. Stickstoff, Argon) bei einer festgelegten Fließgeschwindigkeit oder ein Verfahren des Evakuierens verwendet werden, aber das Verfahren ist nicht beschränkt.

[0078] Die Reihenfolge des Kontakts von (a), (b), (c) und (d) ist nicht besonders beschränkt, und folgende Reihenfolgen werden aufgeführt.

<1> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (a) und (b) mit (c), wird mit (d) in Kontakt gebracht.

<2> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (a) und (b) mit (d), wird mit (c) in Kontakt gebracht.

<3> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (a) und (c) mit (b), wird mit (d) in Kontakt gebracht.

<4> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (a) und (c) mit (d), wird mit (b) in Kontakt gebracht.

<5> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (a) und (d) mit (b), wird mit (c) in Kontakt gebracht.

<6> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (a) und (d) mit (c), wird mit (b) in Kontakt gebracht.

<7> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (b) und (c) mit (a), wird mit (d) in Kontakt gebracht.

<8> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (b) und (c) mit (d), wird mit (a) in Kontakt gebracht.

<9> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (b) und (d) mit (a) wird mit (c) in Kontakt gebracht.

<10> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (b) und (d) mit (c), wird mit (a) in Kontakt gebracht.

<11> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (c) und (d) mit (a), wird mit (b) in Kontakt gebracht.

<12> Eine in Kontakt gebrachte Substanz, erhalten durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (c) und (d) mit (b), wird mit (a) in Kontakt gebracht.

[0079] Die bevorzugten Kontaktreihenfolgen sind in <1>, <2>, <11> und <12> beschrieben.

[0080] Die Kontaktbehandlung wird vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Behandlungstemperatur beträgt üblicherweise -100 bis 300°C, vorzugsweise -80 bis 200°C. Die Behandlungsdauer beträgt üblicherweise 1 Minute bis 200 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 100 Stunden. Weiter kann die Behandlung ein Lösungsmittel verwenden oder können diese Verbindungen direkt ohne Verwendung eines Lösungsmittels behandelt werden.

[0081] Als Lösungsmittel werden jene, die nicht mit den in Kontakt zu bringenden Bestandteilen bei Verwendung des Lösungsmittels reagieren und nicht mit den durch Kontakt erhaltenen in Kontakt gebrachten Substanzen reagieren, üblicherweise verwendet. Wie vorstehend beschrieben, gibt es, wenn die Bestandteile Schritt um Schritt in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel einen Fall, in dem auch ein mit dem vorstehend erwähnten Bestandteil (a) reagierendes Lösungsmittel nicht mit einer in Kontakt gebrachten Substanz reagiert, die durch Kontakt des Bestandteils (a) mit anderen Bestandteilen erhalten wird, und in einem solchen Fall kann das Lösungsmittel als Lösungsmittel in einem Kontaktverfahren unter Verwendung der vorstehend erwähnten in Kontakt gebrachten Substanz als ein Bestandteil verwendet werden. Die nachstehend veranschaulichten Lösungsmittel können so geeignet unter Erwägen der in Kontakt gebrachten Substanzen und der in Kontakt zu bringenden Bestandteile gewählt werden. Als Beispiele von Lösungsmitteln, die verwendet werden können, werden nicht polare Lösungsmittel, wie aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel und dgl., und polare Lösungsmittel, wie Halogenidlösungsmittel, etherische Lösungsmittel, alkoholische Lösungsmittel, phenolische Lösungsmittel, Lösungsmittel auf Carbonylbasis, Phosphorsäurederivate, Nitril-

lösungsmittel, Nitroverbindungen, Lösungsmittel auf Aminbasis, Schwefelverbindungen und dgl. aufgeführt. Spezielle Beispiele davon schließen aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, 2,2,4-Trimethylpentan, Cyclohexan und dgl., aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol und dgl., Halogenidlösungsmittel, wie Dichlormethan, Dichlordifluormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, Tetrachlorethylen, Chlorbenzol, Brombenzol, o-Dichlorbenzol und dgl., etherische Lösungsmittel, wie Dimethylether, Diethylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Methyl-tert-butylether, Anisol, 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)ether, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und dgl., alkoholische Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 3-Methyl-1-butanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Glycerin und dgl., phenolische Lösungsmittel, wie Phenol, p-Cresol und dgl., Lösungsmittel auf Carbonylbasis, wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Essigsäureanhydrid, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und dgl., Phosphorsäurederivate, wie Hexamethylphosphorsäuretriamid, Triethylphosphat und dgl., Nitrillösungsmittel, wie Acetonitril, Propionitril, Succinonitril, Benzonitril und dgl., Nitroverbindungen, wie Nitromethan, Nitrobenzol und dgl., Lösungsmittel auf Aminbasis, wie Pyridin, Piperidin, Morpholin und dgl., Schwefelverbindungen, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan und dgl. ein.

[0082] In Fall des Inkontaktbringens einer in Kontakt gebrachten Substanz (e), die durch einen Kontakt von (a), (b) und (c) erhalten wurde, mit einem Teilchen (d), genauer in den vorstehend erwähnten Fällen <1>, <3> und <7>, ist das Lösungsmittel (s1) zum Herstellen der in Kontakt gebrachten Substanz (e) vorzugsweise ausgewählt aus den vorstehend erwähnten aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln, aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln und etherischen Lösungsmitteln.

[0083] Andererseits ist das Lösungsmittel (s2) bei Inkontaktbringen der in Kontakt gebrachten Substanz (e) mit einem Teilchen (d) vorzugsweise ein polares Lösungsmittel. Als Index, der die Polarität eines Lösungsmittels wiedergibt, sind der  $E_T^N$ -Wert (C. Reichardt, "Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry", 2. Ausg., VCH-Verlag (1988)) und dgl. bekannt, und Lösungsmittel, die  $0,8 \geq E_T^N \geq 0,1$  erfüllen, sind besonders bevorzugt. Beispiele solcher polarer Lösungsmittel schließen Dichlormethan, Dichlordifluormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, Tetrachlorethylen, Chlorbenzol, Brombenzol, o-Dichlorbenzol, Dimethylether, Diethylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Methyl-tert-butylether, Anisol, 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)ether, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 3-Methyl-1-butanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Essigsäureanhydrid, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Triethylphosphat, Acetonitril, Propionitril, Succinonitril, Benzonitril, Nitromethan, Nitrobenzol, Ethylendiamin, Pyridin, Piperidin, Morpholin, Dimethylsulfoxid, Sulfolan und dgl. ein. Das Lösungsmittel (s2) ist weiter bevorzugt Dimethylether, Diethylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Methyl-tert-butylether, Anisol, 1,4-Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)ether, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 3-Methyl-1-butanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Diethylenglycol oder Triethylenglycol, insbesondere bevorzugt Di-n-butylether, Methyl-tert-butylether, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 3-Methyl-1-butanol oder Cyclohexanol, und am stärksten bevorzugt Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol, 1-Propanol oder 2-Propanol.

[0084] Als vorstehend erwähnte Lösungsmittel (s2) können gemischte Lösungsmittel dieser polaren Lösungsmittel mit Kohlenwasserstofflösungsmitteln ebenfalls verwendet werden. Als Kohlenwasserstofflösungsmittel werden die vorstehend veranschaulichten aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel und aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel verwendet. Spezielle Beispiele des gemischten Lösungsmittels eines polaren Lösungsmittels und eines Kohlenwasserstofflösungsmittels schließen ein gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/1-Propanol, gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/2-Propanol, gemischtes Lösungsmittel aus Heptan/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Heptan/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Heptan/1-Propanol, gemischtes Lösungsmittel aus Heptan/2-Propanol, gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/1-Propanol, gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/2-Propanol, gemischtes Lösungsmittel aus Xylol/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Xylol/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Xylol/1-Propanol, gemischtes Lösungsmittel aus Xylol/2-Propanol und dgl. ein. Bevorzugt sind ein gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Heptan/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Heptan/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Xylol/Methanol und gemischtes Lösungsmittel aus Xylol/Ethanol. Weiter bevorzugt sind ein gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/Methanol, gemischtes Lösungsmittel aus Hexan/Ethanol, gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/Methanol und gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/Ethanol. Am stärksten bevorzugt ist ein gemischtes Lösungsmittel aus Toluol/Ethanol.

[0085] Der Ethanolanteil in einem gemischten Lösungsmittel aus Toluol/Ethanol beträgt vorzugsweise 10 bis 50 Vol.-%, weiter bevorzugt 15 bis 30 Vol.-%.

[0086] In den Fällen des Inkontaktbringens einer in Kontakt gebrachten Substanz (e), die durch Kontakt von (a), (b) und (c) erhalten wurde, mit einem Teilchen (d), genauer in den vorstehend erwähnten Fällen <1>, <3> und <7>, können sowohl das Lösungsmittel (s1) als auch das Lösungsmittel (s2) aus Kohlenwasserstofflösungsmitteln ausgewählt werden, und in diesem Fall ist bevorzugt, dass das Zeitintervall nach Kontakt von (a), (b) und (c) vor Inkontaktbringen der erhaltenen in Kontakt gebrachten Substanz (e) mit einem Teilchen (d) kürzer ist. Das Zeitintervall beträgt vorzugsweise 0 bis 5 Stunden, weiter bevorzugt 0 bis 3 Stunden, am stärksten bevorzugt 0 bis 1 Stunde. Die Temperatur im Kontakt der in Kontakt gebrachten Substanz (e) mit einem Teilchen (d) beträgt üblicherweise  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $40^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $20^{\circ}\text{C}$ , am stärksten bevorzugt  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $10^{\circ}\text{C}$ .

[0087] In den vorstehend erwähnten Fällen <2>, <5>, <6>, <8>, <9>, <10>, <11> und <12> können sowohl das vorstehend erwähnte nicht polare Lösungsmittel als auch das polare Lösungsmittel verwendet werden, und das nicht polare Lösungsmittel ist stärker bevorzugt. Der Grund dafür ist, dass, da eine in Kontakt gebrachte Substanz von (a) und (c) und eine in Kontakt gebrachte Substanz, die durch Inkontaktbringen einer in Kontakt gebrachten Substanz von (a) und (b) mit (c) erhalten wird, im allgemeinen geringe Löslichkeit in einem nicht polaren Lösungsmittel aufweisen, wenn (d) im Reaktionssystem bei Herstellung dieser in Kontakt gebrachten Substanzen vorhanden ist, ein Zustand, in dem die hergestellte in Kontakt gebrachte Substanz sich auf der Oberfläche von (d) abscheidet, stabiler ist, als ein Zustand, bei dem die in Kontakt gebrachte Substanz in einem nichtpolaren Lösungsmittel vorhanden ist, was zur leichteren Verfestigung führt.

[0088] Die Verwendungsmengen der vorstehend erwähnten Verbindungen (a), (b) und (c) sind nicht besonders beschränkt, jedoch ist bevorzugt, dass, wenn das Molverhältnis der Verwendungsmengen dieser Verbindungen als (a) : (b) : (c) = 1 : y : z beschrieben wird, y und z im Wesentlichen folgende Formel (1) erfüllen:

$$|m-y-2z| \leq 1 \quad (1)$$

(in der vorstehend erwähnten Formel (1) stellt m die Wertigkeit von M<sup>1</sup> dar).

[0089] In der vorstehend erwähnten Formel (1) stellt y vorzugsweise eine Zahl von 0,01 bis 1,99, stärker bevorzugt eine Zahl von 0,10 bis 1,80, weiter bevorzugt eine Zahl von 0,20 bis 1,50 und am stärksten bevorzugt eine Zahl von 0,30 bis 1,00 dar, und der bevorzugte Bereich von z in der vorstehend erwähnten Formel (1) wird durch m, y und die Formel (1) bestimmt.

[0090] In einer tatsächlichen Kontaktbehandlung von Verbindungen kann, auch wenn die Verwendungen der Verbindungen so festgelegt sind, dass sie die vorstehend erwähnte Formel (1) vollständig erfüllen, die Verwendungsmenge in einigen Fällen in geringem Maße variieren, und es ist üblich, in geringem Maße die Verwendungsmengen geeignet im Hinblick auf die Mengen der nicht umgesetzt verbleibenden Verbindungen einzustellen. Hier bedeutet der Begriff "im Wesentlichen die Formel (1) erfüllen", dass der Erhalt der gewünschten Substanz durch Inkontaktbringen der Verbindungen in dem Molverhältnis, das die vorstehend erwähnte Formel (1) erfüllt, eingeschlossen ist, auch wenn die vorstehend erwähnte Formel (1) nicht vollständig erfüllt ist.

[0091] Bei Herstellung eines modifizierten Teilchens (I) beträgt die Menge eines typischen Metallatoms, das von (a) abgeleitet ist, das im durch Kontakt von (a) mit (d) erhaltenen Teilchen enthalten ist, basierend auf die Molzahl der typischen Metallatome, enthalten in 1 g des erhaltenen Teilchens vorzugsweise 0,1 mmol oder mehr und stärker bevorzugt 0,5 bis 20 mmol, daher kann die Menge an (d), basierend auf der Menge an (a), vorteilhafterweise geeignet festgelegt werden, so dass ein solcher Bereich realisiert wird.

[0092] Nach der vorstehend erwähnten Kontaktbehandlung wird ein Erwärmen ebenfalls bevorzugt für den weiteren Fortschritt der Reaktion durchgeführt. Bei Erwärmen ist bevorzugt, ein Lösungsmittel mit einem höheren Siedepunkt zum Bereitstellen höherer Temperatur zu verwenden, daher kann das in der Kontaktbehandlung verwendete Lösungsmittel auch durch ein anderes Lösungsmittel mit einem höheren Siedepunkt ersetzt werden.

[0093] Im modifizierten Teilchen (I) können die Ausgangssubstanzen (a), (b), (c) und/oder (d) als Ergebnis einer solchen Kontaktbehandlung als nicht umgesetzte Substanzen verbleiben. Jedoch bei Verwenden für eine Polymerisation, die durch die Bildung eines Additionspolymerteilchens begleitet ist, ist bevorzugt, vorher eine Waschbehandlung durchzuführen, um nicht umgesetzte Substanzen zu entfernen. Das in dieser Behandlung verwendete Lösungsmittel kann das gleiche wie das Lösungsmittel im Kontakt oder zu ihm verschieden sein.

[0094] Weiter ist bevorzugt, dass nach einer solchen Kontaktbehandlung und einer Waschbehandlung das Lösungsmittel vom Produkt abdestilliert und dann ein Trocknen bei einer Temperatur von 25°C oder mehr unter vermindertem Druck für 1 bis 24 Stunden durchgeführt wird. Das Trocknen wird stärker bevorzugt bei Temperaturen von 40 bis 200°C für 1 bis 24 Stunden, stärker bevorzugt bei Temperaturen von 60 bis 200°C für 1 bis 24 Stunden, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen von 60 bis 160°C für 2 bis 18 Stunden, am stärksten bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis 160°C für 4 bis 18 Stunden, durchgeführt.

(II) Modifizierte Teilchen, erhalten durch Inkontaktbringen von Aluminoxan (f) mit Teilchen (d).

[0095] Als zur Herstellung der modifizierten Teilchen (II) verwendetes Aluminoxan (f) kann ein cyclisches Aluminoxan (C1) mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\{-Al(E^2)-O-\}_b$  und/oder ein lineares Aluminoxan (C2) mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_cAlE^3_2$  genannt werden (wobei E<sup>2</sup> und E<sup>3</sup> jeweils einen Kohlenwasserstoffrest darstellen, alle E<sup>2</sup> und E<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können, b eine ganze Zahl von nicht weniger als 2 darstellt und c eine ganze Zahl von nicht weniger als 1 darstellt.)

[0096] Als Kohlenwasserstoffrest in E<sup>2</sup> oder E<sup>3</sup> ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt und ein Alkylrest stärker bevorzugt.

[0097] Spezielle Beispiele von E<sup>2</sup> und E<sup>3</sup> im cyclischen Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\{-Al(E^2)-O-\}_b$  und dem linearen Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_cAlE^3_2$  schließen Alkylreste, wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, Isobutylgruppe, n-Pentylgruppe, Neopentylgruppe usw., ein. b ist eine ganze Zahl von nicht weniger als 2, c ist eine ganze Zahl von nicht weniger als 1. Vorzugsweise ist jedes E<sup>2</sup> und E<sup>3</sup> unabhängig eine Methylgruppe oder eine Isobutylgruppe, ist b 2 bis 40 und ist c 1 bis 40.

[0098] Das vorstehende Aluminoxan wird mit verschiedenen Verfahren hergestellt. Das Verfahren ist nicht besonders beschränkt, und das Aluminoxan kann gemäß einem allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel wird das Aluminoxan durch Inkontaktbringen einer Lösung, erhalten durch Lösen einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z. B. Benzol, Toluol, aliphatischer Kohlenwasserstoff) mit Wasser hergestellt. Ebenfalls kann ein Verfahren zur Herstellung des Aluminoxans durch Inkontaktbringen einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium usw.) mit einem Kristallwasser enthaltenden Metall-

salz (z. B. Kupfersulfat-Hydrat usw.) veranschaulicht werden. Es wird angenommen, dass das mit solchen Verfahren hergestellte Aluminoxan ein Gemisch eines cyclischen Aluminoxans und linearen Aluminoxans ist.

[0099] Das Aluminoxan (f) und ein Teilchen (d) können mit jedem Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Teilchens (II) in Kontakt gebracht werden. Insbesondere kann das Teilchen (II) durch Dispergieren von Teilchen (d) in einem Lösungsmittel und Zugabe eines Aluminoxans (f) hergestellt werden.

[0100] Als Lösungsmittel kann in diesem Fall jedes vorstehend erwähnte Lösungsmittel verwendet werden, und jene, die mit dem Aluminoxan (f) nicht reagieren, sind bevorzugt und das Aluminoxan (f) lösende Lösungsmittel stärker bevorzugt. Insbesondere sind aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol und dgl., oder aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Hexan, Heptan, Octan und dgl., bevorzugt und ist Toluol oder Xylol weiter bevorzugt.

[0101] Die Kontakttemperatur und -zeit können beliebig festgelegt werden, und die Temperatur beträgt üblicherweise  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , weiter bevorzugt  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$ . Insbesondere im Zeitraum des Reaktionsbeginns wird die Reaktion vorzugsweise bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt, um die Wärmebildung zu unterdrücken. Die Kontaktmenge kann beliebig gewählt werden, jedoch beträgt die Menge an Aluminoxan (f) pro Einheitsgramm eines Teilchens (d) üblicherweise 0,01 bis 100 mmol, vorzugsweise 0,1 bis 20 mmol, weiter bevorzugt 1 bis 10 mmol, bezogen auf Aluminiumatome.

(III) Ein modifiziertes Teilchen, erhalten durch Kontakt von Aluminoxan (f), Teilchen (d) und Übergangsmetallbestandteil (g).

[0102] Das modifizierte Teilchen (III) wird weiter unter Verwendung eines Übergangsmetallbestandteils (g) bei Herstellung eines modifizierten Teilchens (II) erhalten.

[0103] Als Übergangsmetallbestandteil (g) werden die später beschriebenen Übergangsmetallverbindungen der Gruppen III bis XI oder Lanthanid-Reihe verwendet.

[0104] Der Kontakt des Aluminoxans (f), Teilchens (d) und Übergangsmetallbestandteils (g) wird mit jedem Verfahren durchgeführt, um ein modifiziertes Teilchen (III) herzustellen. In diesem Verfahren wird vorzugsweise ein Lösungsmittel verwendet, und als dieses Lösungsmittel kann jedes der vorstehend erwähnten Lösungsmittel verwendet werden, und jene, die mit dem Aluminoxan (f) und Übergangsmetallbestandteil (g) nicht reagieren, sind bevorzugt, und Lösungsmittel, die das Aluminoxan (f) und den Übergangsmetallbestandteil (g) lösen, sind stärker bevorzugt. Insbesondere sind aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Toluol, Xylol oder dgl., oder aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Hexan, Heptan, Octan und dgl. bevorzugt und ist Toluol oder Xylol weiter bevorzugt.

[0105] Die Kontakttemperatur und -dauer kann beliebig bestimmt werden, und die Temperatur beträgt üblicherweise  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , weiter bevorzugt  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$ . Insbesondere im Zeitraum des Reaktionsbeginns wird die Reaktion vorzugsweise bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt, um die Wärmebildung zu unterdrücken. Die Kontaktmenge kann beliebig gewählt werden, jedoch beträgt die Menge des Aluminoxans (f) pro Einheitsgramm eines Teilchens (d) üblicherweise 0,01 bis 100 mmol, vorzugsweise 0,1 bis 20 mmol, weiter bevorzugt 1 bis 10 mmol, bezogen auf Aluminiumatome. Weiter beträgt die Menge eines Übergangsmetallbestandteils (g) pro Einheitsgramm eines Teilchens (d) üblicherweise 0,1 bis 1000  $\mu\text{mol}$ , vorzugsweise 1 bis 500  $\mu\text{mol}$ , weiter bevorzugt 10 bis 200  $\mu\text{mol}$ , bezogen auf Übergangsmetallatome.

[0106] Ein fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs, der in der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, kann mit einem anderen erforderlichen Katalysatorbestandteil in Kontakt gebracht werden, um einen Katalysator für Additionspolymerisation zu erhalten.

[0107] Wenn ein fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs keinen Übergangsmetallbestandteil enthält, werden die Übergangsmetallbestandteile üblicherweise als anderer entscheidender Bestandteil aufgeführt. Weiter ist in diesem Fall bevorzugt, weiter einen Organometallbestandteil zusammen zu verwenden. Zum Beispiel werden als Additionspolymerisationskatalysator, erhalten unter Verwendung des vorstehend erwähnten Teilchens (I) oder (II), Additionspolymerisationskatalysatoren, erhalten durch Inkontaktbringen (A) eines modifizierten Teilchens der Formel (I) oder (II) und (B) einer Übergangsmetallverbindung der Gruppen III bis XI und Lanthanid-Reihe, und Additionspolymerisationskatalysatoren, erhalten durch Inkontaktbringen (A) eines modifizierten Teilchens der Formel (I) oder (II), (B) einer Übergangsmetallverbindung der Gruppen III bis XI und Lanthanid-Reihe und die folgende Aluminiumverbindung (C) aufgeführt.

(C) Eine oder mehrere Aluminiumverbindungen, ausgewählt aus den folgenden (C1) bis (C3)

(C1) Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel  $\text{E}^1\text{AlZ}_{3-a}$

(C2) Cyclisches Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\{-\text{Al}(\text{E}^2)-\text{O}-\}_b$

(C3) Lineares Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\text{E}^3\{-\text{Al}(\text{E}^3)-\text{O}-\}_c\text{AlE}^3_2$

(wobei jedes E,  $\text{E}^2$  und  $\text{E}^3$  einen Kohlenwasserstoffrest darstellt und alle  $\text{E}^1$ , alle  $\text{E}^2$  und alle  $\text{E}^3$  gleich oder verschieden sein können. Z stellt ein Wasserstoffatom oder Halogenatom dar und alle Z können gleich oder verschieden sein. a stellt eine Zahl dar, die  $0 < a \leq 3$  erfüllt, b stellt eine ganze Zahl von 2 oder mehr dar und c stellt eine ganze Zahl von 1 oder mehr dar).

[0108] Wenn ein fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs einen Übergangsmetallbestandteil enthält, werden Organometallbestandteile üblicherweise als anderer erforderlicher Bestandteil aufgeführt. Zum Beispiel werden Additionspolymerisationsbestandteile, erhalten durch Inkontaktbringen von (A) einem modifizierten Teilchen der Formel (III) und der vorstehend erwähnten Aluminiumverbindung (C), aufgeführt.

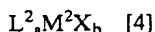
[0109] Ein fester Katalysator des homogenen Typs, der durch die Erfindung hergestellt wird, wird als Additionspolymerisationskatalysator verwendet, jedoch kann ein stärker bevorzugter Additionspolymerisationskatalysator unter Verwendung einer Organometallverbindung zusammen erhalten werden. Zum Beispiel kann ein modifiziertes Teilchen der Formel (III) als Additionspolymerisationskatalysator verwendet werden, jedoch kann ein stärker bevorzugter Additionspolymerisationskatalysator durch Inkontaktbringen der vorstehend erwähnten Aluminiumverbindung (C) erhalten werden.

den.

[0110] Die vorstehend erwähnten Verbindungen sind nachstehend im Einzelnen beschrieben.

## (B) Übergangsmetallverbindung der Gruppe III bis XI oder Lanthanid-Reihe

[0111] Als Übergangsmetallverbindung (B) der Gruppe III bis XI oder Lanthanid-Reihe des Periodensystems wird eine einen Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle bildende Übergangsmetallverbindung verwendet und ist nicht besonders beschränkt, sofern sie eine Übergangsmetallverbindung der Gruppe III bis XI oder Lanthanid-Reihe ist, die Additionspolymerisationsaktivität zeigt, wenn das modifizierte Teilchen (A) aus vorstehend beschriebenem (I) und (II) (oder weiter einer Aluminiumverbindung (c)) als Cokatalysatorbestandteil zur Aktivierung verwendet wird. Beispiele der Übergangsmetallverbindung schließen eine Übergangsmetallverbindung der nachstehend beschriebenen allgemeinen Formel [4], eine Übergangsmetallverbindung des  $\mu$ -Oxotyps, erhalten durch Umsetzung der Übergangsmetallverbindung mit Wasser als Dimer davon, und dgl. ein.



(wobei  $M^2$  ein Übergangsmetallatom der Gruppe III bis Gruppe XI oder Lanthanid-Reihe des Periodensystems ist;  $L^2$  eine Gruppe mit einem Anionengerüst des Cyclopentadienyltyps oder eine ein Heteroatom enthaltende Gruppe ist, und mehrere Reste  $L^2$  gegebenenfalls direkt oder durch einen ein Kohlenstoffatom, ein Siliciumatom, ein Stickstoffatom, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein Phosphoratom enthaltenden Rest verbunden sein können; X ein Halogenatom, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ausschließlich des Rests mit einem Anionengerüst des Cyclopentadienyltyps oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest ist; a eine Zahl darstellt, die eine Gleichung  $0 < a \leq 8$  erfüllt; b eine Zahl darstellt, die eine Gleichung  $0 < b \leq 8$  erfüllt; und a und b geeignet gewählt werden, so dass die Übergangsmetallverbindung unter Berücksichtigung der Wertigkeit des Übergangsmetalls  $M^2$  und der Wertigkeiten von  $L^2$  und X neutral wird.

[0112] In der die Übergangsmetallverbindung darstellenden allgemeinen Formel [4] ist  $M^2$  ein Übergangsmetallatom der Gruppe III bis Gruppe XI oder Lanthanid-Reihe des Periodensystems (IUPAC 1989). Spezielle Beispiele des Übergangsmetallatoms schließen ein Scandiumatom, Yttriumatom, Titanatom, Zirkoniumatom, Hafniumatom, Vanadiumatom, Niobatom, Tantalatom, Chromatom, Eisenatom, Rutheniumatom, Cobaltatom, Rhodiumatom, Nickelatom, Palladiumatom, Samariumatom, Ytterbiumatom und dgl., vorzugsweise ein Titanatom, Zirkoniumatom, Hafniumatom, Vanadiumatom, Chromatom, Eisenatom, Cobaltatom oder Nickelatom und stärker bevorzugt ein Titanatom, Zirkoniumatom oder Hafniumatom ein.

[0113] In der allgemeinen Formel [4] ist  $L^2$  ein Rest mit einem Anionengerüst des Cyclopentadienyltyps oder ein ein Heteroatom enthaltender Rest, und mehrere Reste  $L^2$  können gleich oder verschieden sein. Weiter können die Reste  $L^2$  gegebenenfalls direkt oder durch eine ein Kohlenstoffatom, Siliciumatom, Stickstoffatom, Sauerstoffatom, Schwefelatom oder Phosphoratom enthaltende Gruppe verbunden sein.

[0114] Ein Rest mit einem Anionengerüst des Cyclopentadienyltyps in  $L^2$  schließt eine  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -substituierte Cyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -Inylgruppe,  $\eta^5$ -substituierte Indenylgruppe,  $\eta^5$ -Fluorenylgruppe,  $\eta^5$ -substituierte Fluorenylgruppe und dgl. ein. Spezielle Beispiele schließen eine  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -Methylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -tert-Butylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1,2-Dimethylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1,3-Dimethylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1-tert-Butyl-2-methylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1-tert-Butyl-3-methylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1-Methyl-2-isopropylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1-Methyl-3-isopropylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1,2,3-Trimethylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -1,2,4-Trimethylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -Tetramethylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienylgruppe,  $\eta^5$ -Indenylgruppe,  $\eta^5$ -4,5,6,7-Tetrahydroindenylgruppe,  $\eta^5$ -2-Methylindenylgruppe,  $\eta^5$ -3-Methylindenylgruppe,  $\eta^5$ -4-Methylindenylgruppe,  $\eta^5$ -5-Methylindenylgruppe,  $\eta^5$ -6-Methylindenylgruppe,  $\eta^5$ -7-Methylindenylgruppe,  $\eta^5$ -2-tert-Butylindenylgruppe,  $\eta^5$ -3-tert-Butylindenylgruppe,  $\eta^5$ -4-tert-Butylindenylgruppe,  $\eta^5$ -5-tert-Butylindenylgruppe,  $\eta^5$ -6-tert-Butylindenylgruppe,  $\eta^5$ -7-tert-Butylindenylgruppe,  $\eta^5$ -2,3-Dimethylindenylgruppe,  $\eta^5$ -4,7-Dimethylindenylgruppe,  $\eta^5$ -2,4,7-Trimethylindenylgruppe,  $\eta^5$ -2-Methyl-4-isopropylindenylgruppe,  $\eta^5$ -4,5-Benzindenylgruppe,  $\eta^5$ -2-Methyl-4,5-benzindenylgruppe,  $\eta^5$ -4-Phenylindenylgruppe,  $\eta^5$ -2-Methyl-5-phenylindenylgruppe,  $\eta^5$ -2-Methyl-4-phenylindenylgruppe,  $\eta^5$ -2-Methyl-4-naphthylindenylgruppe,  $\eta^5$ -Fluorenylgruppe,  $\eta^5$ -2,7-Dimethylfluorenylgruppe,  $\eta^5$ -2,7-Di-tert-butylfluorenylgruppe (nachstehend kann  $\eta^5$  zur Vereinfachung weggelassen werden) und Substitutionsprodukte davon usw. ein.

[0115] Das Heteroatom in der ein Heteroatom enthaltenden Gruppe schließt ein Sauerstoffatom, Schwefelatom, Stickstoffatom, Phosphoratom und dgl. ein, und Beispiele davon schließen einen Alkoxyrest, Aryloxyrest, Thioalkoxyrest, Thioaryloxyrest, Alkylaminorest, Arylaminorest, Alkylphosphinorest, Arylphosphinorest, einen Chelatliganden oder einen aromatischen oder aliphatischen heterocyclischen Rest mit einem Sauerstoffatom, Schwefelatom, Stickstoffatom und/oder Phosphoratom im Ring ein.

[0116] Spezielle Beispiele der ein Heteroatom enthaltenden Gruppe schließen eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe, n- oder iso-Propoxygruppe, n-, sec-, iso- oder tert-Butoxygruppe, Phenoxygruppe, 2-Methylphenoxygruppe, 2,6-Dimethylphenoxygruppe, 2,4,6-Trimethylphenoxygruppe, 2-Ethylphenoxygruppe, 4-n-Propylphenoxygruppe, 2-Isopropylphenoxygruppe, 2,6-Diisopropylphenoxygruppe, 4-sec-Butylphenoxygruppe, 4-tert-Butylphenoxygruppe, 2,6-Di-sec-butylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-4-methylphenoxygruppe, 2,6-Di-tert-butylphenoxygruppe, 4-Methoxyphenoxygruppe, 2,6-Dimethoxyphenoxygruppe, 3,5-Dimethoxyphenoxygruppe, 2-Chlorphenoxygruppe, 4-Nitrosophenoxygruppe, 4-Nitrophenoxygruppe, 2-Aminophenoxygruppe, 3-Aminophenoxygruppe, 4-Aminothiophenoxygruppe, 2,3,6-Trichlorphenoxygruppe, 2,4,6-Trifluorphenoxygruppe, Thiomethoxygruppe, Dimethylaminogruppe, Diethylaminogruppe, Di-n- oder -iso-propylaminogruppe, Diphenylaminogruppe, Isopropylaminogruppe, tert-Butylaminogruppe, Pyrrolylgruppe, Dimethylphosphinogruppe, 2-(2-Oxy-1-propyl)phenoxygruppe, Katechin, Resorcin, 4-Isopropylkatechin, 3-Methoxykatechin, 1,8-Dihydroxynaphthylgruppe, 1,2-Dihydroxynaphthylgruppe, 2,2'-Biphenyldiolgruppe, 1,1'-Bi-2-naphthol

gruppe, 2,2'-Dihydroxy-6,6'-dimethylbiphenylgruppe, 4,4',6,6'-Tetra-tert-butyl-2,2'-methylen-diphenoxygruppe, 4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-isobutylidendiphenoxygruppe und dgl. ein.

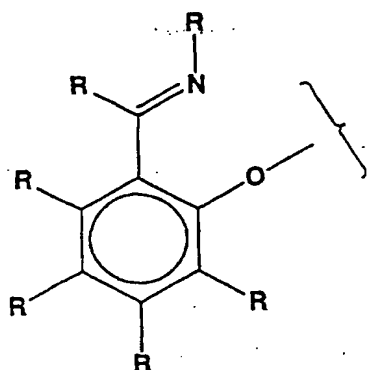
[0117] Weiter schließt ein Heteroatom enthaltender Rest einen Rest der Formel [5] ein:

$R_3P = N-$  [5]

(wobei das jeweilige R ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Kohlenwasserstoffrest darstellt, die Reste R gleich oder verschieden sein können und zwei oder mehrere von ihnen gegenseitig verbunden sein können und einen Ring bilden können.)

[0118] Spezielle Beispiele von R schließen ein Wasserstoffatom, Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom, eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, tert-Butylgruppe, Cyclopropylgruppe, Cyclobutylgruppe, Cycloheptylgruppe, Cyclohexylgruppe, Phenylgruppe, 1-Naphthylgruppe, 2-Naphthylgruppe, Benzylgruppe und dgl. ein, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0119] Weiter schließt der ein Heteroatom enthaltende Rest auch einen Rest der allgemeinen Formel [6] ein:



[6]

(in der die jeweiligen Reste R unabhängig ein Wasserstoffatom, Halogenatom, einen Kohlenwasserstoffrest, halogenierten Kohlenwasserstoffrest, Kohlenwasserstoffoxyrest, eine Silylgruppe oder eine Aminogruppe darstellen, sie gleich oder verschieden sein können und zwei oder mehrere von ihnen gegenseitig verbunden sein können und einen Ring bilden können.)

[0120] Spezielle Beispiele von R in der allgemeinen Formel [6] schließen ein Wasserstoffatom, Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom, eine Phenylgruppe, 1-Naphthylgruppe, 2-Naphthylgruppe, tert-Butylgruppe, 2,6-Dimethylphenylgruppe, 2-Fluorenylgruppe, 2-Methylphenylgruppe, 4-Trifluormethylphenylgruppe, 4-Methoxyphenylgruppe, 4-Pyridylgruppe, Cyclohexylgruppe, 2-Isopropylphenylgruppe, Benzylgruppe, Methylgruppe, Triethylsilylgruppe, Diphenylmethylsilylgruppe, 1-Methyl-1-phenylethylgruppe, 1,1-Dimethylpropylgruppe, 2-Chlorphenylgruppe, Pentafluorphenylgruppe und dgl. ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0121] Weiter bedeutet der Chelatligand einen Liganden mit mehreren koordinierenden Stellungen, und bestimmte Beispiele schließen Acetylacetonat, Diimin, Oxazolin, Bisoxazolin, Terpyridin, Acylhydrazon, Diethylentriamin, Trithylentetramin, Porphyrin, einen Kronenether, ein Cryptat und dgl. ein.

[0122] Spezielle Beispiele der vorstehend beschriebenen heterocyclischen Gruppe schließen eine Pyridylgruppe, N-substituierte Imidazolylgruppe oder N-substituierte Indazolylgruppe, vorzugsweise eine Pyridylgruppe, ein.

[0123] Die gegenseitigen Gruppen mit dem Aniongerüst des Cyclopentadienyltyps, die Gruppe mit einem Aniongerüst des Cyclopentadienyltyps und die ein Heteroatom enthaltende Gruppe oder die ein Heteroatom enthaltenden gegenseitigen Gruppen können direkt verbunden sein oder können durch eine ein Kohlenstoffatom, Siliciumatom, Stickstoffatom, Sauerstoffatom, Schwefelatom oder Phosphoratom enthaltende Gruppe verbunden sein. Bevorzugte Beispiele der Gruppe schließen eine zweiwertige Gruppe mit einem Atom, das zwei  $L^2$  verbindet, wie ein Kohlenstoffatom, Siliciumatom, Stickstoffatom, Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder Phosphoratom, ein. Weiter ist stärker bevorzugt ein Atom, das zwei  $L^2$  verbindet, ein Kohlenstoffatom, ein Siliciumatom, ein Stickstoffatom, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom und/oder ein Phosphoratom, und ein zweiwertiger Rest, von dem die Minimalzahl der zwischen zwei  $L^2$  verbindenden Atome 3 oder weniger ist. Beispiele der Gruppe schließen Alkylreste, wie eine Methylengruppe, Ethylengruppe, Propylengruppe und dgl., substituierte Alkylreste, wie eine Dimethylmethylengruppe, Diphenylmethylengruppe und dgl., oder eine Silylengruppe, substituierte Silylengruppen, wie eine Dimethylsilylengruppe, Diphenylsilylengruppe, Tetramethyldisilylengruppe und dgl., oder Heteroatome, wie ein Stickstoffatom, Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder Phosphoratom und dgl., usw. ein. Weiter sind eine Methylengruppe, Ethylengruppe, Dimethylmethylen(isopropyliden), Dimethylsilylen, Diethylsilylen oder Diphenylsilylen insbesondere bevorzugt.

[0124] X in der die Übergangsmetallverbindung darstellenden allgemeinen Formel [4] ist ein Halogenatom, ein Kohlenwasserstoffrest, ausschließlich des Rests mit einem Aniongerüst des Cyclopentadienyltyps, oder ein Kohlenwasserstoffoxyrest. Spezielle Beispiele eines Halogenatoms schließen ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodatom ein, und Beispiele des Kohlenwasserstoffrests schließen Alkylreste, Aralkylreste, Arylreste und dgl., vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aralkylrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein.

[0125] Der Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen schließt eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, sec-Butylgruppe, tert-Butylgruppe, Isobutylgruppe, n-Pentylgruppe, Neopentylgruppe, sec-Amylgruppe, n-Hexylgruppe, n-Octylgruppe, n-Decylgruppe, n-Dodecylgruppe, n-Pentadecylgruppe, n-Eicosyl-



gruppe und dgl. ein, und eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Isopropylgruppe, tert-Butylgruppe oder Isobutylgruppe oder sec-Amylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0126] Alle diese Alkylreste können mit einem Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, substituiert sein. Beispiele des Alkylrests mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der mit dem Halogenatom substituiert ist, schließen eine Fluormethylgruppe, Trifluormethylgruppe, Chlormethylgruppe, Trichlormethylgruppe, Fluorethylgruppe, Pentafluorethylgruppe, Perfluorpropylgruppe, Perfluorbutylgruppe, Perfluorhexylgruppe, Perfluoroctylgruppe, Perchlorpropylgruppe, Perchlorbutylgruppe, Perbrompropylgruppe und dgl. ein. Weiter können alle diese Alkylreste teilweise mit einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0127] Der Aralkylrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen schließt eine Benzylgruppe, (2-Methylphenyl)methylgruppe, (3-Methylphenyl)methylgruppe, (4-Methylphenyl)methylgruppe, (2,3-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,4-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,5-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,6-Dimethylphenyl)methylgruppe, (3,4-Dimethylphenyl)methylgruppe, (3,5-Dimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,4-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,5-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,6-Trimethylphenyl)methylgruppe, (3,4,5-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,4,6-Trimethylphenyl)methylgruppe, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methylgruppe, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methylgruppe, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methylgruppe, (Pentamethylphenyl)methylgruppe, (Ethylphenyl)methylgruppe, (n-Propylphenyl)methylgruppe, (iso-Propylphenyl)methylgruppe, (n-Butylphenyl)methylgruppe, (sec-Butylphenyl)methylgruppe, (tert-Butylphenyl)methylgruppe, (n-Pentylphenyl)methylgruppe, (Neopentylphenyl)methylgruppe, (n-Hexylphenyl)methylgruppe, (n-Octylphenyl)methylgruppe, (n-Decylphenyl)methylgruppe, (n-Dodecylphenyl)methylgruppe, Naphthylmethylgruppe, Anthracenylmethylgruppe und dgl. ein, und eine Benzylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0128] Alle diese Alkylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0129] Der Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen schließt eine Phenylgruppe, 2-Tolylgruppe, 3-Tolylgruppe, 4-Tolylgruppe, 2,3-Xyllylgruppe, 2,4-Xyllylgruppe, 2,5-Xyllylgruppe, 2,6-Xyllylgruppe, 3,4-Xyllylgruppe, 3,5-Xyllylgruppe, 2,3,4-Trimethylphenylgruppe, 2,3,5-Trimethylphenylgruppe, 2,3,6-Trimethylphenylgruppe, 2,4,6-Trimethylphenylgruppe, 3,4,5-Trimethylphenylgruppe, 2,3,4,5-Tetramethylphenylgruppe, 2,3,4,6-Tetramethylphenylgruppe, 2,3,5,6-Tetramethylphenylgruppe, Pentamethylphenylgruppe, Ethylphenylgruppe, n-Propylphenylgruppe, iso-Propylphenylgruppe, n-Butylphenylgruppe, sec-Butylphenylgruppe, tert-Butylphenylgruppe, n-Pentylphenylgruppe, Neopentylphenylgruppe, n-Hexylphenylgruppe, n-Octylphenylgruppe, n-Decylphenylgruppe, n-Dodecylphenylgruppe, n-Tetradecylphenylgruppe, Naphthylgruppe, Anthracenylgruppe und dgl. ein, und eine Phenylgruppe ist stärker bevorzugt.

[0130] Alle diese Arylreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0131] Hier schließt der Kohlenwasserstoffoxyrest einen Alkoxyrest, Aralkyloxyrest, Aryloxyrest und dgl., vorzugsweise einen Alkyloxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aralkyloxyrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aryloxyrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ein.

[0132] Der Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen schließt eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe, n-Propoxygruppe, Isopropoxygruppe, n-Butoxygruppe, sec-Butoxygruppe, tert-Butoxygruppe, n-Pentoxygruppe, Neopentoxygruppe, n-Hexoxygruppe, n-Octoxygruppe, n-Dodecoxygruppe, n-Pentadecoxygruppe, n-Eicosoxygruppe und dgl. ein, und eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe, Isopropoxygruppe oder tert-Butoxygruppe ist bevorzugt.

[0133] Alle diese Alkoxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0134] Der Aralkyloxyrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen schließt eine Benzyloxygruppe, (2-Methylphenyl)methoxygruppe, (3-Methylphenyl)methoxygruppe, (4-Methylphenyl)methoxygruppe, (2,3-Dimethylphenyl)methoxygruppe, (2,4-Dimethylphenyl)methoxygruppe, (2,5-Dimethylphenyl)methoxygruppe, (2,6-Dimethylphenyl)methoxygruppe, (3,4-Dimethylphenyl)methoxygruppe, (3,5-Dimethylphenyl)methoxygruppe, (2,3,4-Trimethylphenyl)methoxygruppe, (2,3,5-Trimethylphenyl)methoxygruppe, (2,3,6-Trimethylphenyl)methoxygruppe, (2,4,5-Trimethylphenyl)methoxygruppe, (2,4,6-Trimethylphenyl)methoxygruppe, (3,4,5-Trimethylphenyl)methoxygruppe, (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)methoxygruppe, (2,3,4,6-Tetramethylphenyl)methoxygruppe, (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)methoxygruppe, (Pentamethylphenyl)methoxygruppe, (Ethylphenyl)methoxygruppe, (n-Propylphenyl)methoxygruppe, (iso-Propylphenyl)methoxygruppe, (n-Butylphenyl)methoxygruppe, (sec-Butylphenyl)methoxygruppe, (tert-Butylphenyl)methoxygruppe, (n-Hexylphenyl)methoxygruppe, (n-Octylphenyl)methoxygruppe, (n-Decylphenyl)methoxygruppe, Naphthylmethoxygruppe, Anthracenylmethoxygruppe und dgl. ein, und stärker bevorzugt ist eine Benzyloxygruppe.

[0135] Alle diese Aralkyloxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenoxygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0136] Der Aryloxyrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen schließt eine Phenoxygruppe, 2-Methylphenoxygruppe, 3-Methylphenoxygruppe, 4-Methylphenoxygruppe, 2,3-Dimethylphenoxygruppe, 2,4-Dimethylphenoxygruppe, 2,5-Dimethylphenoxygruppe, 2,6-Dimethylphenoxygruppe, 3,4-Dimethylphenoxygruppe, 3,5-Dimethylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-3-methylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-4-methylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-5-methylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-6-methylphenoxygruppe, 2,3,4-Trimethylphenoxygruppe, 2,3,5-Trimethylphenoxygruppe, 2,3,6-Trimethylphenoxygruppe, 2,4,5-Trimethylphenoxygruppe, 2,4,6-Trimethylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-3,4-dimethylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-3,5-dimethylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-3,6-dimethylphenoxygruppe, 2,6-Di-tert-butyl-3-methylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-4,5-dimethylphenoxygruppe, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenoxygruppe, 3,4,5-Trimethylphenoxygruppe, 2,3,4,5-Tetramethylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-3,4,5-trimethylphenoxygruppe, 2,3,4,6-Tetramethylphenoxygruppe, 2-tert-Butyl-3,4,6-trimethylphenoxygruppe, 2,6-Di-tert-butyl-3,4-dimethylphenoxygruppe, 2,3,5,6-Tetrame-

thylphe noxygruppe, 2-tert-Butyl-3,5,6-trimethylphenoxygruppe, 2,6-Di-tert-butyl-3,5-dimethylphenoxygruppe, Penta-methylphenoxygruppe, Ethylphenoxygruppe, n-Propylphenoxygruppe, iso-Propylphenoxygruppe, n-Butylphenoxy-gruppe, sec-Butylphenoxygruppe, tert-Butylphenoxygruppe, n-Hexylphenoxygruppe, n-Octylphenoxygruppe, n-Dec-ylphenoxygruppe, n-Tetradecylphenoxygruppe, Naphthoxygruppe, Anthracenoxygruppe und dgl. ein.

[0137] Alle diese Aryloxyreste können teilweise mit einem Halogenatom, wie einem Fluoratom, Chloratom, Bromatom oder Jodatom, einem Alkoxyrest, wie einer Methoxygruppe, Ethoxygruppe oder dgl., einem Aryloxyrest, wie einer Phenox ygruppe oder dgl., oder einem Aralkyloxyrest, wie einer Benzyloxygruppe oder dgl., usw. substituiert sein.

[0138] Als X ist ein Chloratom, eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, Methoxygruppe, Ethoxygruppe, n-Propoxygruppe, Isopropoxygruppe, n-Butoxygruppe, Trifluormethoxygruppe, Phenylgruppe, Phenoxygruppe, 2,6-Di-tert-butylphenoxygruppe, 3,4,5-Trifluorphenoxygruppe, Pentafluorphenoxygruppe, 2,3,5,6-Tetrafluorpentafluorphenylgruppe oder Benzylgruppe stärker bevorzugt.

[0139] Unter den Übergangsmetallverbindungen schließen spezielle Beispiele der Verbindung, in der ein Übergangsmetall ein Titanatom ist, ein: Bis(cyclopentadienyl)titanidichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)titanidichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)titanidichlorid, Bis(dimethylcyclopentadienyl)titanidichlorid, Bis(ethylmethylcyclopentadienyl)titanidichlorid, Bis(n-butylmethylcyclopentadienyl)titanidichlorid, Bis(trimethylcyclopentadienyl)titanidichlorid, Bis(tetra-

methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(indenyl)titandichlorid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titandichlorid, Bis(fluorenyl)titandichlorid, Bis(2-phenylindenyl)titandichlorid, Bis[2-(bis-3,5-trifluormethylphenyl)indenyl]titandichlorid, Bis[2-(4-tert-butylphenyl)indenyl]titandichlorid, Bis[2-(4-trifluormethylphenyl)indenyl]titandichlorid, Bis[2-(4-methylphenyl)indenyl]titandichlorid, Bis[2-(3,5-dimethylphenyl)inde-

nyl]titandichlorid, Bis[2-(pentafluorophenyl)indenyl]titandichlorid, Cyclopentadienyl(pentamethylcyclopentadienyl)ti-  
tandichlorid, Cyclopentadienyl(indenyl)titandichlorid, Cyclopentadienyl(fluorenyl)titandichlorid, Indenyl(fluorenyl)ti-  
tandichlorid, Pentamethylcyclopentadienyl(indenyl)titandichlorid, Pentamethylcyclopentadienyl(fluorenyl)titandi-  
chlorid, Cyclopentadienyl(2-phenylindenyl)titandichlorid, Pentamethylcyclopentadienyl(2-phenylindenyl)titandichlo-

[illegible][illegible]

Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titandichlorid, Ethylenbis(2-phenylindenyl)titandichlorid, Ethylenbis(2-methylindenyl)titandichlorid, Ethylenbis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid, Ethylenbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid, Ethylenbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)titandichlorid, Ethylenbis(fluorenyl)titandichlorid, Ethylen(cyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Ethylen(cyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Ethylen(methylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Ethylen(n-butylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, 35

Ethylen(methylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Ethylen(n-butylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid,  
Ethylen(tetramethylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Ethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)titandichlorid,  
Ethylen(methylcyclopentadienyl)(fluorenyl)titandichlorid, Ethylen(pentamethylcyclopentadienyl)(fluorenyl)ti-  
tandichlorid, Ethylen(n-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)titandichlorid, Ethylen(tetramethylpentadienyl)(fluorenyl)ti-  
tandichlorid, Ethylen(indenvyl)(fluorenvyl)titandichlorid. Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropyl-

40

tandichlorid, Isopropylidenbis(2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,3,4-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,5-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(3,4-dimethylcyclopentadienyl)titandi-

chlorid, Isopropylidenbis(2,3-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,4-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(3,5-ethylmethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,3,4-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Iso-

propylidenbis(indenyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(4,5,6,7-tetrahydroindeny)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-phenylindenyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-methylindenyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid, Isopropylidenbis(fluorenyl)titandichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienyl)(tetramethylcyclo-

pentadienyl)titandichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Isopropyliden(n-butylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Isopropyliden(n-butylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienyl)(fluorenyl)titandichlorid, Isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(fluorenyl)titandichlorid, Isopropyliden(n-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)titandichlorid,

Isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(fluorenyl)titandichlorid, Isopropyliden(indenyl)(fluorenyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,3-dimethylcyclopentadienyl)ti-

tandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)tandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,5-dimethylcyclopentadienyl)tandichlorid, Dimethylsilylenbis(3,4-dimethylcyclopentadienyl)tandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,3-ethylmethylcyclopentadienyl)tandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,4-ethylmethylcyclopentadienyl)tandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,5-ethylmethylcyclopentadienyl)tandichlorid, Dimethylsilylenbis(3,5-ethylmethylcyclopentadienyl)ti-

titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,3,4-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid, Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-naphthylin-



[illegible]

chlorid, Dimethylsilylen(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(n-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(n-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(n-butylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-trimethylsilyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tert-butylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(trimethylsilylcyclopentadienyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(indenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(3-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(3,5-dimethyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(5-methyl-3-phenyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-methoxy-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(3-tert-butyl-5-chlor-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(3,5-diamyl-2-phenoxy)titandichlorid, Dimethylsilylen(fluorenyl)(1-naphthox-2-yl)titandichlorid und dgl., und Verbindungen, in denen (2-Phenoxy) dieser Verbindungen durch (3-Phenyl-2-phenoxy), (3-Trimethylsilyl-2-phenoxy) oder (3-tert-Butyldimethylsilyl-2-phenoxy) ersetzt ist, (tert-Butylamido)tetramethylcyclopentadienyl-1,2-ethandiyltitandichlorid, (tert-Butylamido)tetramethylcyclopentadienyl-1,2-ethandiyltitandimethyl, (tert-Butylamido)tetramethylcyclopentadienyl-1,2-ethandiyltitandibenzyl, (Methylamido)tetramethylcyclopentadienyl-1,2-ethandiyltitandichlorid, (Ethylamido)tetramethylcyclopentadienyl-1,2-ethandiyltitandichlorid, (tert-Butylamido)tetramethylcyclopentadienyldimethylsilantitandichlorid, (tert-Butylamido)tetramethylcyclopentadienyldimethylsilanitandimethyl, (tert-Butylamido)tetramethylcyclopentadienyldimethylsilanütandibenzyl, (Benzylamido)tetramethylcyclopentadienyldimethylsilantitandichlorid, (Phenylphosphido)tetramethylcyclopentadienyldimethylsilantitandibenzyl, (tert-Butylamido)indenyl-1,2-ethandiyltitandichlorid, (tert-Butylamido)indenyl-1,2-ethandiyltitandimethyl, (tert-Butylamido)tetrahydroindenyl-1,2-ethandiyltitandichlorid, (tert-Butylamido)tetrahydroindennyl-1,2-ethandiyltitandimethyl, (tert-Butylamido)fuoerynl-1,2-ethandiyltitandichlorid, (tert-Butylamido)fuoerynl-1,2-ethandiyltitandimethyl, (Dimethylaminomethyl)(tetramethylcyclopentadienylyltitan(III)-dichlorid, (Dimethylaminoethyl)tetramethylcyclopentadienylyltitan(II)-dichlorid, (Dimethylaminopropyl)tetramethylcyclopentadienylyltitan(III)-dichlorid, (N-Pyrrolidinylethyl)tetramethylcyclopentadienylyltitanndichlorid, (B-Dimethylaminoborabenzol)cyclopentadienylylzirkonoxidchlorid, Cyclopentadienyl(9-mesitylboraanthracenyl)zirkoniumdichlorid, 2,2'-Thiois[4-methyl-6-(1-methylethyl)phenoxy]titandichlorid, 2,2'-Thiois[4,6-dimethylphe-

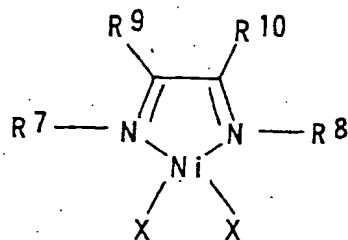


noxy]titandichlorid, 2,2'-Thiobis(4-methyl-6-tert-butylphenoxy)titandichlorid, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenoxy)titandichlorid, 2,2'-Ethylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenoxy)titandichlorid, 2,2'-Sulfinylbis(4-methyl-6-tert-butylphenoxy)titandichlorid, 2,2'-(4,4',6,6'-Tetra-tert-butyl-1,1'-biphenoxy)titandichlorid, 2,2'-Thiobis[4-methyl-6-tert-butylphenoxy]titandiisopropoxid, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenoxy)titandiisopropoxid, 2,2'-Ethylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenoxy)titandiisopropoxid, 2,2'-Sulfinylbis(4-methyl-6-tert-butylphenoxy)titandiisopropoxid, (Di-tert-butyl-1,3-propandiamido)titandichlorid, (Dicyclohexyl-1,3-propandiamido)titandichlorid, [Bis(trimethylsilyl)-1,3-propandiamido]titandichlorid, [Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)-1,3-propandiamido]titandichlorid, [Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3-propandiamido]titandichlorid, [Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-propandiamido]titandichlorid, [Bis(2,6-di-tert-butylphenyl)-1,3-propandiamido]titandichlorid, [Bis(triisopropylsilyl)naphthalindiamido]titandichlorid, [Bis(trimethylsilyl)naphthalindiamido]titandichlorid, [Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)naphthalindiamido]titandichlorid, [Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)naphthalindiamido]titandibromid, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]titantrichlorid, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]titantribromid, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]titantrijodid, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]titantrichlorid, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]titantribromid, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]titantrijodid, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]titantrichlorid, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]titantribromid, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]titantrijodid, [Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl]titantrichlorid, [Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl]titantribromid, [Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl]titantrijodid, [Tris(3,5-diethylpyrazolyl)methyl]titantrichlorid, [Tris(3,5-diethylpyrazolyl)methyl]titantribromid, [Tris(3,5-diethylpyrazolyl)methyl]titantrijodid, [Tris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)methyl]titantrichlorid, [Tris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)methyl]titantribromid, [Tris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)methyl]titantrijodid; Verbindungen, in denen Titan dieser Verbindungen durch Zirkonium oder Hafnium ersetzt ist; Verbindungen, in denen (2-Phenoxy) dieser Verbindungen durch (3-Phenyl-2-phenoxy), (3-Trimethylsilyl-2-phenoxy) oder (3-tert-Butyldimethylsilyl-2-phenoxy) ersetzt ist; Verbindungen, in denen Dimethylsilylen dieser Verbindungen durch Diethylsilylen, Diphenylsilylen oder Dimethoxysilylen ersetzt ist; und Verbindungen, in denen Chlor dieser Verbindungen durch Fluor, Brom, Jod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, Benzyl, Methoxid, n-Propoxid, Isopropoxid, n-Butoxid, Trifluormethoxid, Phenoxid, 2,6-Di-tert-butylphenoxid, 3,4,5-Trifluorphenoxid, Pentafluorphenoxid oder 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pentafluorphenylphenoxid ersetzt ist, und dgl.

[0140] Unter den Übergangsmetallverbindungen schließen spezielle Beispiele einer Verbindung, in der ein Übergangsmetallatom ein Nickelatom ist, ein 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-dimethyloxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-dimethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diethyloxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-di-n-propyloxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-di-n-propyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diisopropyloxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diisopropyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-dicyclohexyloxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-dicyclohexyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-dimethoxyoxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-dimethoxyoxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diethoxyoxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diethoxyoxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diphenyloxazolin]nickeldichlorid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5'-diphenyloxazolin]nickeldibromid, Methylenbis[(4R)-4-methyl-5,5'-di-(2-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, Methylenbis[(4R)-4-methyl-5,5'-di-(3-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, Methylenbis[(4R)-4-methyl-5,5'-di-(4-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, Methylenbis[(4R)-4-methyl-5,5'-di-(2-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, Methylenbis[(4R)-4-methyl-5,5'-di-(3-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, Methylenbis[(4R)-4-methyl-5,5'-di-(4-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, Methylenbis[spiro{(4R)-4-methyloxazolin-5,1'-cyclobutan}]nickeldibromid, Methylenbis[spiro{(4R)-4-methyloxazolin-5,1'-cyclopentan}]nickeldibromid, Methylenbis[spiro{(4R)-4-methyloxazolin-5,1'-cycloheptan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-dimethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-diethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-di-n-propyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-diisopropyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-dicyclohexyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-diphenyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-di-(2-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-di-(3-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-di-(4-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-di-(2-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-di-(3-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isopropyl-5,5-di-(4-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-isopropyloxazolin-5,1'-cyclobutan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-isopropyloxazolin-5,1'-cyclopentan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-isopropyloxazolin-5,1'-cycloheptan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-dimethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-diethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-di-n-propyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-diisopropyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-dicyclohexyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-diphenyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-di-(2-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-di-(3-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-di-(4-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-di-(2-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-di-(3-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-isobutyl-5,5-di-(4-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-isobutyloxazolin-5,1'-cyclobutan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-isobutyloxazolin-5,1'-cyclopentan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-isobutyloxazolin-5,1'-cycloheptan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-dimethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-diethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-di-n-propyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-diisopropyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylen-

bis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-diphenyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-dicyclohexyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-di-(2-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-di-(3-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-di-(4-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-di-(3-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-tert-butyl-5,5-di-(4-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-tert-butylloxazolin-5,1'-cyclobutan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-tert-butylloxazolin-5,1'-cyclopentan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-tert-butylloxazolin-5,1'-cyclohexan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-tert-butylloxazolin-5,1'-cycloheptan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-dimethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-diethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-di-n-propyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-diisopropyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-dicyclohexyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-diphenyl]oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-di-(2-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-di-(3-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-di-(4-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-di-(2-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-di-(3-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-phenyl-5,5-di-(4-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-phenyloxazolin-5,1'-cyclobutan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-phenyloxazolin-5,1'-cyclopentan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-phenyloxazolin-5,1'-cyclohexan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-phenyloxazolin-5,1'-cycloheptan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-dimethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-diethyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-di-n-propyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-diisopropyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-dicyclohexyloxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-diphenyl]oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-di-(2-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-di-(3-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-di-(4-methylphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-di-(2-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-di-(3-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[(4R)-4-benzyl-5,5-di-(4-methoxyphenyl)oxazolin]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-benzylloxazolin-5,1'-cyclobutan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-benzylloxazolin-5,1'-cyclopentan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-benzylloxazolin-5,1'-cyclohexan}]nickeldibromid, 2,2'-Methylenbis[spiro{(4R)-4-benzylloxazolin-5,1'-cycloheptan}]nickeldibromid, und Verbindungen, in denen (4R) in jeder der vorstehend erwähnten Verbindungen (4S) entspricht, usw. Weiter schließen Beispiele des Isomers des Mesotyps Verbindungen ein, in denen (4R) von zwei Gerüsten in jeder der vorstehend erwähnten Verbindungen als optisch aktive Substanzen von Bisoxazolin in (4R) eines Oxazolingerüsts und (4S) des anderen Oxazolingerüsts geändert wurde. Außerdem Verbindungen, in denen Dibromid dieser Verbindungen durch Dichlorid, Dimethyl, Diethyl, Diisopropyl, Diphenyl, Dibenzyl, Dimethoxid, Diethoxid, Di-(n-propoxid), Di(isopropoxid), Di(n-butoxid), Di(trifluormethoxid), Diphenoxid, Di(2,6-di-tert-butylphenoxid), Di(3,4,5-trifluorphenoxid), Di(pentafluorphenoxid) oder Di(2,3,5,6-tetrafluor-4-pentafluorphenylphenoxid) ersetzt ist.

[0141] Außerdem schließen spezielle Beispiele der Nickelverbindung [Hydrottris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]nickelchlorid, [Hydrottris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]nickelbromid, [Hydrottris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]nickeljodid, [Hydrottris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]nickelmethyl, [Hydrottris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]nickelethyl, [Hydrottris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]nickellallyl, [Hydrottris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]nickelmethyl, [Hydrottris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]nickelchlorid, [Hydrottris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]nickelbromid, [Hydrottris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]nickeljodid, [Hydrottris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]nickelmethyl, [Hydrottris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]nickelethyl, [Hydrottris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]nickellallyl, [Hydrottris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]nickelmethyl, [Hydrottris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]nickelchlorid, [Hydrottris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]nickelbromid, [Hydrottris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]nickeljodid, [Hydrottris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]nickelmethyl, [Hydrottris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]nickelethyl, [Hydrottris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]nickellallyl, [Hydrottris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]nickelmethyl, Verbindungen der nachstehend beschriebenen Strukturformel ein:



(wobei jedes R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> eine 2,6-Diisopropylphenylgruppe ist und X, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> jede Kombination von in der nachstehend beschriebenen Tabelle angegebenen Substituenten sind.)



Tabelle 1

$R^9=R^{10}=H$ $X=F$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=F$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=F$	5
$R^9=R^{10}=H$ $X=Cl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=Cl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=Cl$	10
$R^9=R^{10}=H$ $X=I$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=I$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=I$	15
$R^9=R^{10}=H$ $X=Methyl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=Methyl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=Methyl$	20
$R^9=R^{10}=H$ $X=Ethyl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=Ethyl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=Ethyl$	25
$R^9=R^{10}=H$ $X=n-Propyl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=n-Propyl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=n-Propyl$	30
$R^9=R^{10}=H$ $X=Isopropyl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=Isopropyl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=Isopropyl$	35
$R^9=R^{10}=H$ $X=n-Butyl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=n-Butyl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=n-Butyl$	40
$R^9=R^{10}=H$ $X=Phenyl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=Phenyl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=Phenyl$	45
$R^9=R^{10}=H$ $X=Benzyl$	$R^9=R^{10}=Methyl$ $X=Benzyl$	Acenaphthyl durch $R^9$ & $R^{10}$ $X=Benzyl$	

[0142] Weiter können Verbindungen, in denen ein Nickelatom durch ein Palladiumatom, Cobaltatom, Rhodiumatom oder Rutheniumatom ersetzt ist, ähnlich in den vorstehend erwähnten Nickelverbindungen veranschaulicht werden.

[0143] Unter den Übergangsmetallverbindungen schließen spezielle Beispiele einer Verbindung, in der ein Übergangsmetallatom ein Eisenatom ist, 2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineisendichlorid, 2,6-Bis[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridineisendichlorid, 2,6-Bis[1-(2-tert-butylphenylimino)ethyl]pyridineisendichlorid, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]eisenchlorid, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]eisenbromid, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]eisenjodid, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]eisenmethyl, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]eisenethyl, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]eisenallyl, [Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat]eisenmethallyl, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]eisenchlorid, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]eisenbromid, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]eisenjodid, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]eisenmethyl, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]eisenethyl, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]eisenallyl, [Hydrotris(3,5-diethylpyrazolyl)borat]eisenmethallyl, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]eisenchlorid, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]eisenbromid, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]eisenjodid, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]eisenmethyl, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]eisenethyl, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]eisenallyl, [Hydrotris(3,5-di-tert-butylpyrazolyl)borat]eisenmethallyl und dgl. ein.

[0144] Weiter können Verbindungen, in denen ein Eisenatom durch ein Cobaltatom oder Nickelatom ersetzt ist, ähnlich in den vorstehend erwähnten Eisenverbindungen veranschaulicht werden.

[0145] Spezielle Beispiele der Übergangsmetallverbindung des  $\mu$ -Oxotyps, die durch Umsetzung der Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel [4] mit Wasser als Dimer davon erhalten wird, schließen  $\mu$ -Oxobis(isopropyliden(cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid),  $\mu$ -Oxobis(isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-

- phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{isopropyliden(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen(methylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen(methylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(2-phenoxy)titanchlorid},  $\mu$ -Oxobis{dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)titanchlorid} und dgl. ein.
- [0146] Weiter können Verbindungen, in denen Chlorid in diesen Verbindungen durch Fluorid, Bromid, Jodid, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, Benzyl, Methoxid, Ethoxid, n-Propoxid, Isopropoxid, n-Butoxid, Trifluormethoxid, Phenoxid, 2,6-Di-tert-butylphenoxid, 3,4,5-Trifluorphenoxid, Pentafluorphenoxid oder 2,3,5,6-Tetrafluor-4-pentafluorphenoxid und dgl. ersetzt ist, veranschaulicht werden.
- [0147] Außerdem können Verbindungen, in denen ein Titanatom durch ein Zirkoniumatom oder ein Hafniumatom ersetzt ist, ähnlich in den vorstehend erwähnten Titanverbindungen veranschaulicht werden.
- [0148] Spezielle Beispiele der Metallverbindungen (B) als Verbindung, in der das Metallatom ein Nickelatom ist, die zu den Metallverbindungen der allgemeinen Formel [4] und den Metallverbindungen des  $\mu$ -Oxotyps verschieden sind, schließen Nickelchlorid, Nickelbromid, Nickeljodid, Nickelsulfat, Nickelnitrat, Nickelperchlorat, Nickelacetat, Nickeltrifluoracetat, Nickelcyanid, Nickeloxalat, Nickelacetylacetonat, Bis(allyl)nickel, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel, Dichlor(1,5-cyclooctadien)nickel, Dichlorbis(acetonitril)nickel, Dichlorbis(benzonitril)nickel, Carbonyltris(triphenylphosphin)nickel, Dichlorbis(triethylphosphin)nickel, Diacetobis(triphenylphosphin)nickel, Tetrakis(triphenylphosphin)nickel, Dichlor[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]nickel, Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]nickel, Dichlor[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel, Bis[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel, Tetraminnickelnitrat, Tetrakis(acetonitril)nickeltetrafluorborat, Nickelphthalocyanin usw. ein.
- [0149] Unter den Metallverbindungen (B) schließen spezielle Beispiele einer Verbindung, in der ein Übergangsmetallatom ein Vanadiumatom ist, Vanadiumacetylacetonat, Vanadiumtetrachlorid, Vanadiumoxytrichlorid und dgl. ein.
- [0150] Unter den Metallverbindungen (B) schließen spezielle Beispiele einer Verbindung, in der ein Übergangsmetallatom ein Samariumatom ist, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)samariummethyltetrahydrofuran und dgl. ein.
- [0151] Unter den Metallverbindungen (B) schließen spezielle Beispiele einer Verbindung, in der ein Übergangsmetallatom ein Ytterbiumatom ist, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)ytterbiummethyltetrahydrofuran und dgl. ein.
- [0152] Diese Metallverbindungen (B) können allein oder in Kombination von 2 oder mehreren Arten der Verbindungen verwendet werden.
- [0153] Unter den vorstehend beschriebenen Metallverbindungen sind als in der vorliegenden Erfindung verwendete Übergangsmetallverbindungen Verbindungen der allgemeinen Formel [4] bevorzugt.
- [0154] Unter diesen sind Metallverbindungen, in denen  $M^2$  ein Übergangsmetall der Gruppe IV in der allgemeinen Formel [4] ist, bevorzugt und weiter insbesondere Übergangsmetallverbindungen, in denen  $L^2$  in der allgemeinen Formel [4] eine Gruppe mit mindestens einem Aniongerüst des Cyclopentadientyps ist, bevorzugt.

#### (C) Aluminiumverbindung

- [0155] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Aluminiumverbindung (C) schließt mindestens eine Aluminiumverbindung, ausgewählt aus den nachstehend beschriebenen (C1) bis (C3), ein:
- (C1) eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel  $E^1_a AlZ_{3-a}$ ;
- (C2) ein cyclisches Aluminosilan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\{-Al(E^2)-O-\}_b$  und
- (C3) ein lineares Aluminosilan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE^3_2$
- (wobei  $E^1$ ,  $E^2$  und  $E^3$  jeweils einen Kohlenwasserstoffrest darstellen, alle  $E^1$ , alle  $E^2$  und alle  $E^3$  gleich oder verschieden sein können; Z ein Wasserstoffatom oder Halogenatom darstellt und alle Z gleich oder verschieden sein können; a eine Zahl darstellt, die den Ausdruck  $0 < a \leq 3$  erfüllt; b eine ganze Zahl von 2 oder mehr darstellt; und c eine ganze Zahl von 1 oder mehr darstellt).
- [0156] Als Kohlenwasserstoffrest in  $E^1$ ,  $E^2$  oder  $E^3$  ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt und ein Alkylrest stärker bevorzugt.
- [0157] Spezielle Beispiele der Organoaluminiumverbindung (C1), die durch  $E^1_a AlZ_{3-a}$  wiedergegeben wird, schließen Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-octylaluminium usw.; Dialkylaluminiumchloride, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Di-n-propylaluminiumchlorid, Diisopropylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid, Di-n-hexylaluminiumchlorid usw.; Alkylaluminiumdichloride, wie Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, n-Propylaluminiumdichlorid, Isopropylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid, n-Hexylaluminiumdichlorid usw.; und Dialkylaluminiumhydride, wie Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Di-n-hexylaluminiumhydrid usw. ein.
- [0158] Unter ihnen sind Trialkylaluminiumverbindungen bevorzugt und Triisobutylaluminium oder Tri-n-octylaluminium ist stärker bevorzugt.
- [0159] Spezielle Beispiele von  $E^2$  und  $E^3$  in (C2) einem cyclischen Aluminosilan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $\{-Al(E^2)-O-\}_b$  und (C3) einem linearen Aluminosilan mit einer Struktur der allgemeinen Formel  $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE^3_2$  schließen einen Alkylrest, wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, Isobutylgruppe, n-Pentylgruppe, Neopentylgruppe usw., ein. b ist eine ganze Zahl von 2 oder mehr, c ist eine ganze Zahl von 1 oder mehr. Jedes  $E^2$  und  $E^3$  ist vorzugsweise eine Methylgruppe oder Isobutylgruppe. b ist vorzugsweise 2 bis 40 und c ist vorzugsweise 1 bis 40.
- [0160] Das vorstehende Aluminosilan wird mit verschiedenen Verfahren hergestellt. Das Verfahren ist nicht besonders beschränkt und das Aluminosilan kann gemäß einem allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel

wird das Aluminnoxan durch Inkontaktbringen einer Lösung, erhalten durch Lösen einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z. B. Benzol, Toluol, aliphatischer Kohlenwasserstoff) mit Wasser hergestellt. Es kann auch ein Verfahren zum Herstellen des Aluminnoxans durch Inkontaktbringen einer Trialkylaluminiumverbindung (z. B. Trimethylaluminium usw.) mit einem Kristallwasser enthaltenden Metallsalz (z. B. Kupfersulfat-Hydrat usw.) veranschaulicht werden. Es wird angenommen, dass das mit solchen Verfahren her-

gestellte Aluminnoxan ein Gemisch eines cyclischen Aluminnoxans und linearen Aluminnoxans ist.  
 [0161] Die verwendete Menge des Bestandteils (B) beträgt normalerweise  $1 \times 10^{-6}$  bis  $1 \times 10^{-3}$  mol und vorzugsweise  $5 \times 10^{-6}$  bis  $5 \times 10^{-4}$  mol, pro 1 g des Bestandteils (A). Und die Menge der als Bestandteil (C) verwendeten Organoaluminiumverbindung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 000, stärker bevorzugt 0,1 bis 5000 und am stärksten bevorzugt 1 bis 2000 in Bezug auf das Molverhältnis der Metallatome der Organoaluminiumverbindung als Verbindung (C) zu den

Übergangsmetallatomen der Übergangsmetallverbindung als Bestandteil (B), d. h. (C)/(B).  
 [0162] In der vorliegenden Erfindung können der Bestandteil (A) und Bestandteil (B) und gegebenenfalls Bestandteil (C) in einen Reaktor in beliebiger Reihenfolge zum Zeitpunkt der Polymerisation eingebracht werden. Wenn die Bestandteile (A), (B) und (C) verwendet werden, können beliebige zwei Bestandteile von ihnen vorher miteinander in Kontakt gebracht werden, gefolgt von Inkontaktbringen des restlichen Bestandteils.

[0163] Ein Verfahren der Zufuhr der jeweiligen Katalysatorbestandteile oder eines hergestellten Katalysators in einen Reaktor ist nicht besonders beschränkt. Es kann ein Verfahren der Zufuhr der jeweiligen Bestandteile wie sie sind oder in einem Lösungs-, Suspensions- oder Aufschlämmungszustand aufgeführt werden, in dem sie gelöst, suspendiert oder aufgeschlämmt in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel sind, in dem die die Katalysatorbestandteile deaktivierenden Bestandteile (z. B. Feuchtigkeit, Sauerstoff) ausreichend beseitigt sind.

[0164] Wenn die jeweiligen Bestandteile in Form einer Lösung, Suspension oder Aufschlämmung zugeführt werden, beträgt die Konzentration des Bestandteils (A) üblicherweise 0,01 bis 1000 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 500 g/l. Die Konzentration des Bestandteils (C) beträgt üblicherweise 0,0001 bis 100 mol/l, vorzugsweise 0,01 bis 10 mol/l, bezogen auf Al-Atome. Die Konzentration des Bestandteils (B) beträgt üblicherweise 0,0001 bis 1000 mmol/l und vorzugsweise 0,01 bis 50 mmol/l, bezogen auf die Übergangsmetallatome.

[0165] Das Polymerisationsverfahren ist nicht besonders beschränkt und schließt eine Lösungspolymerisation unter Verwendung eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan oder dgl.; eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, wie Benzol, Toluol oder dgl.; oder eines halogenierten Kohlenwasserstoffs, die Dichlormethan oder dgl., als Lösungsmittel oder eine Aufschlämmungspolymerisation, Massepolymerisation, die in einem flüssigen Monomer durchgeführt wird, Gasphasenpolymerisation, in der die Polymerisation in einem gasförmigen Monomer durchgeführt wird, ein. Als Polymerisationsverfahren sind sowohl eine chargenweise Polymerisation als auch eine kontinuierliche Polymerisation möglich, und weiter kann eine Polymerisation unter Aufteilen in 2 oder mehrere Schritte mit unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird die Polymerisationsdauer gemäß der Art eines gewünschten Polymers und einer Reaktionsvorrichtung geeignet festgelegt, und 1 Minute bis 20 Stunden können verwendet werden.

[0166] Die vorliegende Erfindung wird vorzugsweise auf eine Polymerisation angewandt, in der additionspolymerisierte Teilchen gebildet werden (z. B. Aufschlämmungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Massepolymerisation).

[0167] Eine Aufschlämmungspolymerisation kann gemäß einem bekannten Aufschlämmungspolymerisationsverfahren und -polymerisationsbedingungen durchgeführt werden, ist aber nicht darauf beschränkt. In einem bevorzugten Aufschlämmungspolymerisationsverfahren werden ein Monomer (und Comonomer), zugeführte Materialien, ein Verdünnungsmittel und dgl. kontinuierlich, falls erforderlich, zugegeben, und ein Polymerisationsreaktor des kontinuierlichen Typs wird verwendet, aus dem die hergestellten Polymere kontinuierlich oder periodisch entnommen werden.

[0168] Als Reaktor werden ein Regelkreisreaktor, Reaktor des Rührtyps und mehrere Reaktoren des Rührtyps, wobei die Reaktoren verschieden sind oder Reaktionsbedingungen verschieden sind, verbunden in Reihe oder parallel oder eine Kombination davon, veranschaulicht.

[0169] Als Verdünnungsmittel kann ein inertes Verdünnungsmittel (Medium), wie ein paraffinischer, cycloparaffinischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, verwendet werden.

[0170] Die Temperatur des Polymerisationsreaktors oder der Reaktionszone liegt normalerweise im Bereich von etwa 0 bis etwa 150°C und vorzugsweise etwa 30 bis etwa 100°C. Der Druck liegt normalerweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 MPa und vorzugsweise 0,5 bis 5 MPa. Es kann ein Druck eingestellt werden, bei dem ein Katalysator im suspendierten Zustand gehalten werden kann und ein Medium und mindestens ein Teil eines Monomers und eines Comonomers im Zustand einer flüssigen Phase gehalten werden können und außerdem das Monomer und Comonomer miteinander in Kontakt gebracht werden können. Demgemäß können Medium, Temperatur und Druck so gewählt werden, dass das Olefinpolymer als feste Teilchen gebildet und in der Form zurückgewonnen wird.

[0171] Das Molekulargewicht des Additionspolymers kann mit bekannten Verfahren, wie Einstellen der Temperatur der Reaktionszone, Einbringen von Wasserstoff in den Polymerisationsreaktor oder dgl., eingestellt werden.

[0172] Die jeweiligen Katalysatorbestandteile und ein Monomer (und Comonomer) können in den Reaktor oder die Reaktionszone mit einem bekannten Verfahren in beliebiger Reihenfolge gegeben werden. Zum Beispiel kann ein Verfahren der Zugabe der jeweiligen Katalysatorbestandteile und des Monomers (und Comonomers) in die Reaktionszone gleichzeitig oder hintereinander verwendet werden. Falls gewünscht können die jeweiligen Katalysatorbestandteile vorher miteinander in einer inertten Atmosphäre in Kontakt gebracht werden, bevor sie mit dem Monomer (und Comonomer) in Kontakt gebracht werden.

[0173] Die Gasphasenpolymerisation kann gemäß bekannten Gasphasenpolymerisationsverfahren und -polymerisationsbedingungen durchgeführt werden, ist aber nicht darauf beschränkt. Als Gasphasenpolymerisationsreaktor kann ein Reaktor des Fließbetttyps, vorzugsweise ein Reaktor des Fließbetttyps mit einem ausgedehnten Teil, verwendet werden. Ein mit einem Rührblatt in seinem Reaktor ausgestatteter Reaktor kann ebenfalls ohne Probleme verwendet werden.

[0174] Bei Einbringen der jeweiligen Bestandteile in den Polymerisationsbehälter kann ein Verfahren zum Einbringen

in Abwesenheit von Wasser unter Verwendung eines Inertgases (z. B. Stickstoff, Argon usw.), Wasserstoff, Ethylen oder dgl. oder ein Verfahren des Einbringens in Form einer Lösung oder Aufschlämmung nach Verdünnen verwendet werden. Die jeweiligen Katalysatorbestandteile können getrennt eingebracht werden oder nach vorhergehendem Inkontaktbringen beliebiger Bestandteile miteinander in beliebiger Reihenfolge eingebracht werden.

5 [0175] In Bezug auf die Polymerisationsbedingungen ist die Temperatur geringer als die Temperatur, bei der das Polymer geschmolzen ist, vorzugsweise etwa 0 bis etwa 150°C und insbesondere bevorzugt 30 bis 100°C. Außerdem kann Wasserstoff ebenfalls als Molekulargewichtsmodifikator zum Einstellen des Schmelzflusses des Endprodukts zugegeben werden. Im Fall der Polymerisation kann ein inertes Gas in einem gemischten Gas mit vorhanden sein.

10 [0176] In der vorliegenden Erfindung kann die vorhergehende Polymerisation (Prepolymerisation) vor der Hauptpolymerisation (manchmal einfach als Polymerisation bezeichnet) durchgeführt werden.

[0177] Als Monomere, die verwendet werden können, kann jedes von Olefinen, Diolefinen, cyclischen Olefinen und alkenylaromatischen Kohlenwasserstoffen mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen und polaren Monomeren verwendet werden, und zwei oder mehrere Monomere davon können ebenfalls gleichzeitig verwendet werden. Spezielle Beispiele davon schließen Olefine, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten-1, 5-Methyl-1-hexen, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen und dgl.; Diolefine, wie 1,5-Hexadien, 1,4-Hexadien, 1,4-Pentadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 7-Methyl-1,6-octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Dicyclopentadien, 5-Vinyl-2-norbornen, 5-Methyl-2-norbornen, Norbornadien, 5-Methylen-2-norbornen; 1,5-Cyclooctadien, 5,8-Endomethylenhexahydronaphthalin, 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Hexadien, 1,3-Octadien, 1,3-Cyclooctadien, 1,3-Cyclohexadien und dgl.; cyclische Olefine, wie Norbornen, 5-Methylnorbornen, 5-Ethylnorbornen, 5-Butylnorbornen, 5-Phenylnorbornen, 5-Benzylnorbornen, Tetracyclododecen, Tricyclododecen, Tricycloundecen, Pentacyclododecen, Pentacyclohexadecen, 8-Methyltetracyclododecen, 8-Ethyltetracyclododecen, 5-Acetylnorbornen, 5-Acetyloxynorbornen, 5-Methoxycarbonylnorbornen, 5-Ethoxycarbonylnorbornen, 5-Methyl-5-methoxycarbonylnorbornen, 5-Cyanonorbornen, 8-Methoxycarbonyltetracyclododecen, 8-Methyl-8-tetracyclododecen, 8-Cyanotetracyclododecen und dgl.; Alkenylbenzole, wie Styrol, 2-Phenylpropylen, 2-Phenylbuten, 3-Phenylpropylen und dgl.; Alkylstyrole, wie p-Methylstyrol, m-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Ethylstyrol, m-Ethylstyrol, o-Ethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, 3,5-Dimethylstyrol, 3-Methyl-5-ethylstyrol, p-tert-Butylstyrol, p-sec-Butylstyrol und dgl.; Bis(alkenyl)benzole, wie Divinylbenzol und dgl.; alkenylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Alkenylnaphthalin und dgl., wie 1-Vinylnaphthalin und dgl.; polare Monomere, wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Bicyclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarbonsäure und dgl., und Metallsalze davon, wie Natrium, Kalium, Lithium, Zink, Magnesium, Calcium und dgl.;  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester, wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäure-tert-butylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäure-n-butylester, Methacrylsäureisobutylester und dgl.; ungesättigte Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Itaconsäure und dgl.; Vinylester, wie Essigsäurevinylester, Propionsäurevinylester, Capronsäurevinylester, Caprinsäurevinylester, Laurinsäurevinylester, Stearinsäurevinylester, Trifluoressigsäurevinylester und dgl.; Glycidylester einer ungesättigten Carbonsäure, wie Acrylsäureglycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Itaconsäuremonoglycidylester und dgl.; usw. ein.

25 [0178] Die vorliegende Erfindung kann für die Homopolymerisation oder Copolymerisation dieser Monomere verwendet werden. Spezielle Beispiele des das Copolymer bildenden Monomers schließen Ethylen und Propylen, Ethylen und 1-Buten, Ethylen und 1-Hexen, Propylen und 1-Buten und dgl. ein, aber die vorliegende Erfindung sollte nicht darauf beschränkt sein.

30 [0179] Der feste Katalysatorbestandteil des homogenen Typs und feste Katalysator des homogenen Typs sind besonders geeignet als Katalysatorbestandteil oder Katalysator zur Polymerisation von Olefinen und werden geeignet zur Herstellung von Olefinpolymeren verwendet. Als Olefinpolymere sind Copolymere von Ethylen und einem  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Unter diesen sind Copolymere von Ethylen und dem  $\alpha$ -Olefin mit einer Polyethylenkristallstruktur besonders bevorzugt. Hier ist das bevorzugte  $\alpha$ -Olefin ein  $\alpha$ -Olefin mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und dgl.

#### Beispiele

50 [0180] Die vorliegende Erfindung wird jetzt im Einzelnen basierend auf den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben, die nicht als Einschränkung der Erfindung aufgefaßt werden sollten.

[0181] Die in den Beispielen gefundenen jeweiligen Werte werden gemäß folgenden Verfahren gemessen:

55 [0182] (1) Der Gehalt der vom  $\alpha$ -Olefin abgeleiteten sich wiederholenden Einheit in einem Copolymer wird mit einer Kalibrierungskurve, basierend auf den spezifischen Absorptionen von Ethylen und  $\alpha$ -Olefin, gemessen mit einem Infrarotspektrophotometer (FT-IR 7300, hergestellt von JASCO Corporation), berechnet und als kurzketzige Verzweigung (SCB) pro 1000 Kohlenstoffatome dargestellt.

[0183] (2) Elementaranalyse:

60 Zn: Eine Probe wurde in eine wässrige Schwefelsäurelösung (1 mol/l) eingetaucht und mit Ultraschallwellen bestrahlt, um die Metallbestandteile zu extrahieren. Der erhaltene flüssige Teil wurde quantitativ mit ICP-Emissionspektroskopie untersucht.

[0184] F: Ein Verbrennungsgas, gebildet durch Verbrennen einer Probe in einem mit Sauerstoffgas gefüllten Kolben wurde in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung (10%) absorbiert und die erhaltene Lösung quantitativ mit einem Ionen-Elektroden-Verfahren untersucht.

65 [0185] (3) Messung der Teilchengrößenverteilung des Polymers:

Die Teilchengrößenverteilungen der Polymere wurden mit einem Vibrationssieb gemessen. Die auf dem Volumen basierende geometrische Standardabweichung ( $\sigma_{15,87\%}$  und  $\sigma_{84,13\%}$ ) der Teilchengröße wurde aus den Ergebnissen der Messung gemäß folgender Gleichungen berechnet:

$$\sigma_{15,87\%} = D_{50\%}/D_{15,87\%}$$

$$\sigma_{84,13\%} = D_{50\%}/D_{84,13\%}$$

[0186] In den vorstehenden Gleichungen stellt,  $D_{50\%}$  eine Teilchengröße eines Polymers bei einem kumulativen Volumenanteil von 50% dar, stellt  $D_{15,87\%}$  eine Teilchengröße eines Polymers bei einem kumulativen Volumenanteil von 15,87% dar und stellt  $D_{84,13\%}$  eine Teilchengröße eines Polymers bei einem kumulativen Volumenanteil von 84,13% dar. Eine größere geometrische Standardabweichung ( $\sigma$ ) gibt eine breite Verteilung und eine kleinere Abweichung eine enge Verteilung an. Insbesondere gibt ein größeres  $\sigma_{15,87\%}$  an, dass eine relative Menge an feinem Pulver im Polymer groß ist und ein größeres  $\sigma_{84,13\%}$  gibt an, dass die relative Menge an Masse groß ist.

## Beispiel 1

### (1) Synthese des festen Produkts

[0187] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 1,5 l Tetrahydrofuran und 1,36 l (2,75 mol) einer Lösung von Diethylzink in Hexan (2,03 mol/l) eingebracht und dann die Lösung auf 5°C abgekühlt. Eine Lösung von 203,3 g (1,10 mol) Pentafluorphenol, gelöst in 300 ml Tetrahydrofuran, wurde innerhalb 1 Stunde zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Temperatur 1 Stunde gehalten und auf 45°C erhöht und die Lösung 1 Stunde gerührt. Dann wurde die Temperatur in einem Wasserbad auf 20°C verringert und 45,16 g (2,51 mol)  $H_2O$  innerhalb 1,5 Stunden zugetropft. Als Ergebnis wurde eine gelbe Aufschlämmung erhalten. Nach 1 Stunde Rühren bei 20°C wurde die Temperatur auf 45°C erhöht und das Rühren 1 Stunde fortgesetzt. Die Lösung wurde über Nacht stehengelassen. Die flüchtigen Bestandteile wurden durch Destillation entfernt und der Rückstand 8 Stunden unter Vakuum bei 120°C getrocknet. Als Ergebnis wurden 430 g eines gelben festen Produkts erhalten.

### (2) Synthese eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs

[0188] In einen 50 ml Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 4,03 g des im vorstehenden Beispiel 1(1) synthetisierten festen Produkts und 30 ml Tetrahydrofuran eingebracht und das Gemisch gerührt. 3,06 g Siliciumdioxid (Sylapol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 59  $\mu m$ , Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 306  $m^2/g$ ), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, wurden zugegeben. Nach Erwärmen auf 40°C und 2 Stunden Rühren wurde das Gemisch stehengelassen, um die festen Bestandteile auszufällen. Die obere Schicht des Aufschlämmungsteils wurde zu dem Zeitpunkt entfernt, bei dem die Grenzfläche zwischen einer Schicht des ausgefallenen festen Bestandteils und eine obere Schicht des Teils in Aufschlämmungsform sichtbar wird, und dann die restliche Lösung mit einem Filter entfernt. Als Waschbehandlung wurden 30 ml Tetrahydrofuran zugegeben, gefolgt von Erwärmen auf 40°C unter Rühren, Stehenlassen, um die festen Bestandteile auszufällen, und Entfernen des oberen Aufschlämmungsteils, an dem eine Grenzfläche zwischen einer Schicht des ausgefallenen festen Bestandteils und einer unteren Schicht des Teils in Aufschlämmungsform sichtbar wird, und dann wurde die restliche Lösung mit einem Filter entfernt. Die vorstehende Waschbehandlung wurde insgesamt 5mal wiederholt. Weiter wurden 30 ml Tetrahydrofuran zugegeben und das Gemisch gerührt. Dann wurde das Rühren unterbrochen und gleichzeitig das Gemisch mit einem Filter filtriert. Der für die Filtration erforderliche Zeitraum betrug 17 Sekunden. Dann wurden durch Trocknen unter Vakuum für 8 Stunden bei 120°C 4,43 g modifizierte Teilchen erhalten. Eine Elementaranalyse zeigte, dass  $Zn = 2,8 \text{ mmol/g}$  und  $F = 3,5 \text{ mmol/g}$ .

### (3) Polymerisation

[0189] Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war und in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt wurde, wurde evakuiert und mit 55 g 1-Buten und 695 g Butan beschickt. Die Temperatur wurde auf 70°C erhöht. Ethylen wurde zugegeben, so dass sein Teildruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Zu diesem Gemisch wurden 0,9 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Hexan, eingestellt auf eine Konzentration von 1 mmol/ml, eingebracht. Dann wurden 0,25 ml einer Lösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid in Toluol, eingestellt auf eine Konzentration von 2  $\mu mol/ml$ , und anschließend 8,7 mg im vorstehenden (2) erhaltene modifizierte Teilchen als fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs eingebracht. Die Polymerisation wurde 1 Stunde bei 70°C unter Einbringen von Ethylen, so dass der Gesamtdruck konstant war, durchgeführt. Als Ergebnis wurden 96,5 g eines Olefinpolymers mit guten Teilcheneigenschaften erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs (erhalten in vorstehendem Beispiel 1(2)) betrug 11100 g/g fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs/Stunde. Das erhaltene Olefinpolymer wies eine SCB von 14,5 auf. Die auf dem Volumen basierenden geometrischen Standardabweichungen für den Teilchendurchmesser des Polymers betrugen  $\sigma_{15,87\%} = 1,32$  und  $\sigma_{84,13\%} = 1,29$ .

## Vergleichsbeispiel 1

### (1) Synthese eines Bestandteils (A)

[0190] In einen 50 ml Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 4,08 g des im vorstehenden Beispiel 1(1) synthetisierten festen Produkts und 30 ml Tetrahydrofuran eingebracht und das Gemisch gerührt. 3,04 g Siliciumdioxid (Sylapol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 59  $\mu m$ , Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 306  $m^2/g$ ), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, wurden zugegeben. Nach Erwärmen auf 40°C und Rühren für 2 Stunden wurde das Gemisch mit einem Filter filtriert. Als Waschbehandlung wurden 30 ml Tetrahydrofuran zugegeben, gefolgt von Erwärmen auf 40°C unter Rühren

und Filtrieren mit einem Filter. Die vorstehende Waschbehandlung wurde insgesamt 5mal wiederholt. Der für eine Filtration erforderliche Zeitraum betrug im Mittel 41 Sekunden. Dann wurden durch Trocknen unter Vakuum für 8 Stunden bei 120°C 4,39 g modifizierte Teilchen erhalten. Eine Elementaranalyse zeigte, dass  $Zn = 2,8 \text{ mmol/g}$  und  $F = 3,5 \text{ mmol/g}$ .

## (2) Polymerisation

[0191] Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war und in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt wurde, wurde evakuiert und mit 55 g 1-Buten und 695 g Butan beschickt. Die Temperatur wurde auf 70°C erhöht. Ethylen wurde so zugegeben, dass der Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Zu diesem Gemisch wurden 0,9 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Hexan eingebracht, die auf eine Konzentration von 1 mmol/ml eingestellt worden war. Dann wurden 0,25 ml einer Lösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid in Toluol, eingestellt auf eine Konzentration von 2 µmol/ml, und anschließend 7,9 mg der im vorstehenden (1) erhaltenen modifizierten Teilchen als fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs eingebracht. Die Polymerisation wurde 1 Stunde bei 70°C unter Einbringen von Ethylen, so dass der Gesamtdruck konstant war, durchgeführt. Als Ergebnis wurden 121 g eines Olefinpolymers erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs (erhalten im vorstehenden Vergleichsbeispiel 1(1)) betrug 15 300 g/g fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs/Stunde. Das erhaltene Olefinpolymer wies eine SCB von 13,0 auf. Die auf dem Volumen basierenden geometrischen Standardabweichungen für den Teilchendurchmesser des Polymers betrugen  $\sigma_{15,87\%} = 1,87$  und  $\sigma_{84,13\%} = 1,42$ .

## Beispiel 2

### (1) Synthese eines Bestandteils (A)

[0192] In einen 200 ml-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 9,93 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 58 µm, Porenvolumen: 1,65 ml/g, spezifische Oberfläche: 298 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, eingebracht. Nach Zugabe von 100 ml Toluol wurde das Gemisch mit einem Eisbad auf 5°C abgekühlt. Zu diesem Gemisch wurden 24,0 ml einer Lösung von PMAO-s in Toluol (3,15 mol/l; hergestellt von Tosoh-Finechem Ltd.) innerhalb 55 Minuten tropfend. Nach 30 Minuten Rühren bei 5°C wurde das Gemisch innerhalb 90 Minuten auf 95°C erwärmt und 4 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf 60°C wurde das Gemisch zum Ausfällen der festen Bestandteile stehengelassen. Die obere Schicht des Aufschlammungsteils wurde zu dem Zeitpunkt entfernt, an dem eine Grenzfläche zwischen einer Schicht des ausgefallenen festen Bestandteils und einer oberen Schicht des Teils in Aufschlammungsform sichtbar wird. Als Waschbehandlung wurden 60 ml Toluol zugegeben, gefolgt von 5 Minuten Rühren, Unterbrechen des Rührens, Stehenlassen zum Ausfällen der festen Bestandteile und ähnlich Entfernen der oberen Schicht des Aufschlammungsteils, an dem eine Grenzfläche zwischen einer Schicht des ausgefallenen festen Bestandteils und einer oberen Schicht der Schicht des Teils in Aufschlammungsform sichtbar wird. Die vorstehende Waschbehandlung wurde insgesamt 3mal wiederholt. Weiter wurden 100 ml Toluol zugegeben und das Gemisch gerührt. Dann wurde das Rühren unterbrochen und gleichzeitig das Gemisch mit einem Filter filtriert. Diese Behandlung wurde weitere 2mal wiederholt. Der für die Filtration erforderliche Zeitraum betrug im Mittel 25,8 Sekunden. Weiter wurden 100 ml Hexan zugegeben und das Gemisch gerührt. Dann wurde das Rühren abgebrochen und gleichzeitig das Gemisch mit einem Filter filtriert. Diese Behandlung wurde zusätzlich 2mal wiederholt. Dann wurden unter Trocknen im Vakuum bei 50°C 12,6 g modifizierte Teilchen erhalten. Eine Elementaranalyse zeigte, dass  $Al = 4,4 \text{ mmol/g}$ .

## (2) Polymerisation

[0193] Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 3 l, der in Vakuum getrocknet worden war und in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt wurde, wurde evakuiert und mit 55 g 1-Buten und 695 g Butan beschickt. Die Temperatur wurde auf 70°C erhöht. Ethylen wurde zugegeben, so dass der Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Zu diesem Gemisch wurden 0,9 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Hexan, die auf eine Konzentration von 1 mmol/ml eingestellt war, eingebracht. Dann wurden 0,75 ml einer Lösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid in Toluol, eingestellt auf eine Konzentration von 2 µmol/ml, und anschließend 8,9 mg der in vorstehendem (1) erhaltenen modifizierten Teilchen als fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs eingebracht. Die Polymerisation wurde 1 Stunde bei 70°C unter Einbringen von Ethylen, so dass der Gesamtdruck konstant war, durchgeführt. Als Ergebnis wurden 137 g eines Olefinpolymers mit guten Teilcheneigenschaften erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs (erhalten im vorstehenden Beispiel 2(1)) betrug 15 400 g/g festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs/Stunde. Das erhaltene Olefinpolymer wies eine SCB von 15,3 auf. Die auf dem Volumen basierenden geometrischen Standardabweichungen für den Teilchendurchmesser des Polymers betrugen  $\sigma_{15,87\%} = 1,25$  und  $\sigma_{84,13\%} = 1,29$ .

## Vergleichsbeispiel 2

### (1) Synthese eines Bestandteils (A)

[0194] In einen 200 ml-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 9,91 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 58 µm, Porenvolumen: 1,65 ml/g, spezifische Oberfläche: 298 m<sup>2</sup>/g) eingebracht, das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt

wurde. Nach Zugabe von 99,1 ml Toluol wurde das Gemisch mit einem Eisbad auf 5°C abgekühlt. Zu diesem Gemisch wurden 23,9 ml einer Lösung von PMAO-s in Toluol (3,15 mol/l; hergestellt von Tosoh-Finechem Ltd.) innerhalb 55 Minuten getropft. Nach 30 Minuten Rühren bei 5°C wurde das Gemisch während 90 Minuten auf 95°C erwärmt und 4 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf 60°C wurde das Rühren unterbrochen und gleichzeitig das Gemisch filtriert. Als Waschbehandlung wurden 99,1 ml Toluol zugegeben, gefolgt von Rühren, Unterbrechen des Rührens und gleichzeitig Filtrieren mit einem Filter. Die vorstehende Waschbehandlung wurde insgesamt 3mal wiederholt. Der für die Filtration erforderliche Zeitraum betrug 64 Sekunden im Mittel. Weiter wurden 99,1 ml Hexan zugegeben und das Gemisch gerührt. Dann wurde das Rühren abgebrochen und gleichzeitig das Gemisch mit einem Filter filtriert. Diese Behandlung wurde weitere 2mal wiederholt. Dann wurden durch Trocknen unter Vakuum bei 50°C 13,3 g modifizierte Teilchen erhalten. Eine Elementaranalyse zeigte, dass Al = 4,4 mmol/g.

## (2) Polymerisation

[0195] Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war und in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt wurde, wurde evakuiert und mit 55 g 1-Buten und 695 g Butan beschickt. Die Temperatur wurde auf 70°C erhöht. Ethylen wurde so zugegeben, dass sein Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. In das Gemisch wurden 0,9 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Hexan, eingestellt auf eine Konzentration von 1 mmol/ml, eingebracht. Dann wurden 0,75 ml einer Lösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid in Toluol, eingestellt auf eine Konzentration von 2 µmol/ml, und anschließend 8,8 mg der im vorstehenden (1) erhaltenen modifizierten Teilchen als fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs eingebracht. Die Polymerisation wurde 1 Stunde bei 70°C unter Einbringen von Ethylen, so dass der Gesamtdruck konstant war, durchgeführt. Als Ergebnis wurden 112 g eines Olefinpolymers erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil des homogenen Typs (erhalten im vorstehenden Vergleichsbeispiel 2(1)) betrug 12 700 g/g fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs/Stunde. Das erhaltene Olefinpolymer wies eine SCB von 13,9 auf. Die auf dem Volumen basierenden geometrischen Standardabweichungen für den Teilchendurchmesser des Polymers betrugen  $\sigma_{15,87\%} = 1,31$  und  $\sigma_{84,13\%} = 1,53$ .

## Beispiel 3

### (1) Synthese des festen Produkts

[0196] In einen 5-l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 1,48 l Tetrahydrofuran und 1,47 l (2,93 mol) einer Lösung von Diethylzink in Hexan (1,99 mol/l) eingebracht und dann die Lösung auf -50°C abgekühlt. Eine Lösung von 269,5 g (1,46 mol) Pentafluorphenol, gelöst in 500 ml Tetrahydrofuran, wurde innerhalb 25 Minuten zutropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Temperatur allmählich auf Raumtemperatur erhöht und das erhaltene Reaktionsgemisch 3,2 Stunden gerührt. Dann wurde das Gemisch auf 40°C erwärmt und 35 Minuten gerührt. Das Gemisch wurde in einem Eisbad auf 20°C abgekühlt und eine Lösung von 39,85 g (2,21 mol) H<sub>2</sub>O, gelöst in 200 ml Tetrahydrofuran, innerhalb 1,3 Stunden zutropft. Als Ergebnis trennte sich das erhaltene Gemisch in ein gelbes und transparentes flüssigkeitsähnliches Produkt und ein gelbes gelartiges Produkt. Nach 1 Stunde Rühren bei 52°C wurde es 12 Stunden bei Raumtemperatur stengelassen. Das gelbe und transparente flüssigkeitsähnliche Produkt und gelbe gelartige Produkt wurden jeweils in einem mit Stickstoff gespülten Kolben gesammelt und die flüchtigen Bestandteile in jedem Kolben getrennt unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck 12 Stunden bei 120°C und zusätzlich 8 Stunden bei 130°C getrocknet. Danach wurden 72 Gew.-% eines von dem gelben und transparenten flüssigkeitsähnlichen Produkt erhaltenen Feststoffs zusammen mit der gesamten Menge eines von dem gelben gelartigen Produkt erhaltenen Feststoffs in einen 5-l-Vierhalskolben eingebracht, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, 3 l Tetrahydrofuran wurden eingebracht, um auf 50°C zu erwärmen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das erhaltene Gemisch 3 Tage stengelassen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde unter vermindertem Druck für 11 Stunden bei 120°C getrocknet, wobei 408 g eines festen Produkts erhalten wurden.

### (2) Synthese des festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs

[0197] In einen 5-l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 408 g des im vorstehenden Beispiel 3(1) synthetisierten festen Produkts und 3 l Tetrahydrofuran eingebracht und das Gemisch gerührt. 288,4 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm, Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, wurde zugegeben. Nach Erwärmen auf 40°C und 2 Stunden Rühren wurden die festen Bestandteile ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. Als Waschbehandlung wurden 3 l Tetrahydrofuran zugegeben, gefolgt von Rühren, Stehenlassen zum Ausfällen der festen Bestandteile und Entfernen des oberen Aufschlammungsteils. Die vorstehende Waschbehandlung wurde 5mal wiederholt. Weiter wurden, nachdem 3 l Hexan zugegeben worden waren und das Gemisch gerührt wurde, die festen Bestandteile ausgefällt und der obere Aufschlammungsteil entfernt. Nachdem der restliche flüssige Bestandteil mit einem Filter entfernt worden war, wurden die festen Bestandteile unter Vakuum 8 Stunden bei 120°C getrocknet, wobei 422 g eines Bestandteils (A) erhalten wurden. Eine Elementaranalyse zeigte, dass Zn = 2,4 mmol/g und F = 3,8 mmol/g.

### (3) Vorpolymerisation

[0198] Nachdem ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 0,4 l im Vakuum getrock-



net worden war, wurden 0,003 MPa Wasserstoff eingebracht und dann 90 g Butan als Lösungsmittel eingebracht und der Autoklav auf 50°C erwärmt. Weiter wurden, nachdem Ethylen so zugegeben wurde, dass sein Partialdruck 0,20 MPa betrug und das System stabilisiert war, 1,2 mmol Triisobutylaluminium, 45 µmol einer Lösung von racemischem Ethylenbis(indenyl)zirkonumdichlorid und anschließend 0,66 g des im vorstehenden (2) erhaltenen Bestandteils (A) eingebracht, um die Polymerisation zu starten. Ein gemischtes Gas von Ethylen und Wasserstoff (Wasserstoffkonzentration 0,27 Vol.%) wurde kontinuierlich eingebracht, während der Druck der Gasphase auf 0,65 MPa eingestellt wurde. Nach 240 Minuten wurden Ethylen, Butan und Wasserstoff ausgespült und der restliche Feststoff im Autoklaven unter Vakuum bei Raumtemperatur für 30 Minuten getrocknet, wobei ein vorpolymerisierter Katalysatorbestandteil zur Additionspolymerisation erhalten wurde, in dem 57 g eines Polyethylens pro g des Bestandteils (A) vorpolymerisiert waren. Die Grenzviskosität  $[\eta]$  des Polyethylens betrug 1,65 dl/g, der MFR 2,4 g/10 min.

#### (4) Hauptpolymerisation

[0199] In einen mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven mit einem Innenvolumen von 5 l, der im Vakuum getrocknet worden war, wurde Wasserstoff so eingebracht, dass der Partialdruck unter 10°C 0,018 MPa betrug, und 1066 g Butan und 200 ml 1-Hexen wurden eingebracht und die Temperatur auf 70°C erhöht. Danach wurde Ethylen so zugegeben, dass sein Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Gemäß den Ergebnissen einer Gaschromatographieanalyse betrug die Wasserstoffkonzentration im System 1,06 mol-%. 1,5 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium, in der die Konzentration auf 1 mmol/ml eingestellt war, wurden eingebracht. Als nächstes wurden 1,13 g des im vorstehenden (3) erhaltenen vorpolymerisierten Katalysatorbestandteils zur Additionspolymerisation eingebracht. Eine Polymerisation wurde 60 Minuten bei 70°C unter Einbringen eines gemischten Gases von Ethylen und Wasserstoff (Wasserstoff 0,76 mol-%) so, dass der Gesamtdruck konstant gehalten wurde, durchgeführt. Als Ergebnis wurden 90 g Olefinpolymerteilchen, die eine kleine Menge feinpulverigen Bestandteil und formlosen Bestandteil enthielten, erhalten. Das Olefinpolymer wies eine Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil (der im vorstehenden (2) erhaltene Bestandteil (A)) von 4500 g/g des festen Katalysatorbestandteils/Stunde auf.

#### Beispiel 4

##### (1) Vorpolymerisation

[0200] Nachdem ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 210 l mit Stickstoff gespült worden war, wurden 68 l Triisobutylaluminium mit 3,7 mmol/l enthaltendes Butan eingebracht und der Autoklav auf 40°C erwärmt. Weiter wurden, nachdem Ethylen so zugegeben wurde, dass der Druck der Gasphase 0,60 MPa betrug und das System stabilisiert war, 89,3 mmol Triisobutylaluminium, 12,8 mmol racemisches Ethylenbis(indenyl)zirkonumdichlorid und anschließend 170 g des im vorstehenden Beispiel 3(2) erhaltenen Bestandteils (A) eingebracht, um die Polymerisation zu starten. Die Temperatur wurde während der Polymerisation auf 50°C gehalten und die Polymerisation kontinuierlich 2,8 Stunden durchgeführt, während 3,0 kg/Std. Ethylen und 7,5 l Wasserstoff bei Normaltemperatur unter Normaldruck eingebracht wurden. Nach vollständiger Polymerisation wurden Ethylen, Butan und Wasserstoffgas ausgespült und der restliche Feststoff im Autoklaven bei Raumtemperatur unter Stickstoff im Vakuum 120 Minuten getrocknet, wobei ein vorpolymerisierter Katalysatorbestandteil zur Additionspolymerisation erhalten wurde, in dem 47 g Polyethylen pro 1 g des Bestandteils (A) gebildet wurden. Die Grenzviskosität  $[\eta]$  des Polyethylens betrug 1,14 dl/g, der MFR 5,15 g/10 min.

##### (2) Hauptpolymerisation

[0201] Unter Verwendung des im vorstehenden (1) erhaltenen vorpolymerisierten Katalysatorbestandteils zur Additionspolymerisation wurde eine Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen bei 70°C unter einem Gesamtdruck von 2,0 MPa in einem Fließbett-Gasphasenpolymerisationsreaktor des kontinuierlichen Typs durchgeführt. 192 g/Std. des im vorstehenden (1) erhaltenen vorpolymerisierten Katalysatorbestandteils zur Additionspolymerisation und 40 mmol/Std. Triisobutylaluminium wurden kontinuierlich eingebracht, Ethylen, 1-Hexen, Wasserstoff, Stickstoff und Butan kontinuierlich so eingebracht, dass die Gaszusammensetzung während der Polymerisation konstant gehalten wurde. Als Ergebnis wurden 15,4 kg/Std. Ethylen-1-Hexen-Copolymerteilchen, die eine kleine Menge feinpulverigen Bestandteil und formlosen Bestandteil enthielten, erhalten.

#### Beispiel 5

##### (1) Synthese des festen Produkts

[0202] In einen 1-l-Vierhalskolben; in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt war, wurden 238 ml Tetrahydrofuran und 180,5 ml (361 mmol) einer Lösung von Diethylzink in Hexan (2 mol/l) eingebracht und dann die Lösung auf -65°C abgekühlt. 81,7 ml (181 mmol) einer Lösung von Pentafluorphenol, gelöst in Tetrahydrofuran (2,21 mol/l) wurde innerhalb 25 Minuten zutropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Temperatur allmählich auf Raumtemperatur erhöht und die Lösung 1 Stunde gerührt. Dann wurde die Temperatur auf 40°C erhöht und 1 Stunde gerührt und weiter die Temperatur in einem Eisbad auf 20°C verringert und 4,9 ml (272 mmol) H<sub>2</sub>O innerhalb 1,3 Stunden zutropft. Als Ergebnis wurde die Lösung im Kolben eine gelb-weiße Aufschlämmung. Nach vollständigem Zutropfen wurde 2 Stunden gerührt, dann die Temperatur auf 50°C erhöht und 1 zusätzliche Stunde gerührt. Nachdem die Aufschlämmung über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen wurde, wurde sie einer Trennung eines flüssigkeitsähnlichen Materials und eines feststoffähnlichen Materials unterzogen, wobei die Materialien jeweils in jedem Kolben gesammelt wurden und

der flüchtige Bestandteil entfernt und im Vakuum bei 120°C für 8 Stunden getrocknet wurde. Als Ergebnis wurden 48,2 g eines von dem flüssigkeitsähnlichen Material abgeleiteten festen Produkts und 16,5 g eines von dem feststoffähnlichen Material abgeleiteten festen Produkts erhalten.

## (2) Synthese des Bestandteils (A)

5

[0203] In einen 50 ml-Vicrhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt war, wurden 4,41 g des von dem im vorstehenden (I) synthetisierten aus dem feststoffähnlichen Material abgeleiteten festen Produkts und 2,90 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm, Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, und 30 ml Tetrahydrofuran eingebracht und das Rühren 2 Stunden bei 40°C durchgeführt. Ein von Siliciumdioxid abgeleiteter Bestandteil wurde ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlämmungsteils entfernt. 30 ml Tetrahydrofuran wurden zugegeben und nach Rühren der von Siliciumdioxid abgeleitete Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlämmungsteils entfernt. Die vorstehende Waschbehandlung wurde 5mal wiederholt. Nachdem der restliche flüssige Bestandteil mit einem Filter entfernt worden war, wurden die festen Bestandteile im Vakuum bei 120°C 8 Stunden getrocknet, wobei 5,19 g eines Bestandteils (A) erhalten wurden.

10

15

## (3) Polymerisation

[0204] In einen mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war, wurde Wasserstoff so eingebracht, dass der Partialdruck 0,012 MPa betrug, und 700 g Butan und 50 g 1-Buten eingebracht und die Temperatur auf 70°C erhöht. Danach wurde Ethylen so zugegeben, dass der Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Gemäß den Ergebnissen einer Gaschromatographieanalyse betrugen die Wasserstoff- und 1-Butenkonzentrationen im System 0,493 mol-% bzw. 2,75 mol-%. 0,9 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium, in der die Konzentration auf 1 mmol/ml eingestellt war, wurden eingebracht.

20

25

[0205] Als nächstes wurden 0,25 ml einer Toluollösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid, in dem die Konzentration auf 2 g/mol/ml eingestellt war, und anschließend 13,5 mg des im vorstehenden (2) erhaltenen Bestandteils (A) als fester Katalysatorbestandteil eingebracht. Die Polymerisation wurde 60 Minuten bei 70°C unter Einbringen eines gemischten Gases von Ethylen und Wasserstoff (Wasserstoff: 0,188 mol-%), so dass der Gesamtdruck konstant gehalten wurde, durchgeführt. Als Ergebnis wurden 106,2 g Olefinpolymerteilchen, die eine kleine Menge feinpulverigen Bestandteil und formlosen Bestandteil enthalten, erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Zirkoniumatom betrug  $2,1 \times 10^8$  g/mol-Zr/Stunde und die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil 7870 g/g-festen Katalysatorbestandteil/Stunde.

30

## Beispiel 6

35

### (1) Synthese der Übergangsmetallverbindung

[0206] In einen 3 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt worden war, wurden 55,3 g (588 mmol) Phenol eingebracht, 1200 ml Toluol eingebracht und gerührt. Nach Abkühlen auf 5°C wurden 377 ml einer Hexanlösung (1,56 mol/l) n-Butyllithium allmählich zutropft. Der Inhalt verwandelte sich in eine weiße Aufschlämmung. Nach vollständigem Zutropfen wurden 700 ml Toluol zugegeben. Nachdem 110 g (263 mmol) racemisches Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid allmählich zugegeben worden waren, wurde das erhaltene Gemisch 1 Stunde bei 5°C gerührt und dann 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Ein weißer Feststoff wurde gebildet. Nach Stehenlassen über Nacht war der weiße Feststoff nach unten ausgefallen. Die gelbe und transparente überstehende Flüssigkeit wurde in einem mit Argon gespülten Kolben mit einer Spritze gesammelt und konzentriert, wobei ein gelber Feststoff gebildet wurde. Zusätzlicher gelber Feststoff wurde durch Zugabe von Hexan gebildet. Nach Stehenlassen über Nacht in einem Kühlschrank wurde der gelbe Feststoff abgetrennt. 46,8 g racemisches Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdiphenoxid wurden als erster Kristall erhalten.

40

45

[0207] Andererseits wurde nach der Umsetzung Dichlormethan zu dem ausgefallenen weißen Feststoff gegeben und dann abgetrennt und das erhaltene Gemisch mit Celite filtriert. Die filtrierte Flüssigkeit wurde konzentriert, wobei ein gelber Feststoff gebildet wurde. Zusätzlicher gelber Feststoff wurde durch Zugabe von Hexan gebildet. Nach Stehenlassen über Nacht in einem Kühlschrank wurde der gelbe Feststoff abgetrennt. 59,3 g racemisches Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdiphenoxid) wurden als zweiter Kristall erhalten. Die Menge der Ausbeute der gesamten ersten und zweiten Kristalle betrug 106 g. Ausbeute: 76%.

55

### (2) Herstellung des festen Produkts

[0208] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 2 l Tetrahydrofuran und 1,35 l (2,7 mol) einer Lösung von Diethylzink in Hexan (2 mol/l) eingebracht und dann die Lösung auf -50°C abgekühlt. Eine Lösung von 251,5 g (1,37 mol) Pentafluorphenol, gelöst in 390 ml Tetrahydrofuran, wurde innerhalb 25 Minuten zutropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Temperatur allmählich auf Raumtemperatur erhöht und die Lösung 3 Stunden gerührt. Dann wurde die Temperatur auf 45°C erhöht und das erhaltene Gemisch 1 Stunde gerührt. Die Temperatur wurde in einem Eisbad auf 20°C verringert und 37,72 g (2,09 mol) H<sub>2</sub>O innerhalb 1,4 Stunden zutropft. Als Ergebnis wurde das erhaltene Gemisch in ein gelbes und transparentes flüssigkeitsähnliches Produkt und ein gelbes gelähnliches Produkt getrennt. Nach dem Zutropfen wurde 2 Stunden gerührt, auf 40°C erwärmt und dann 1 zusätzliche Stunde gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurden 72 Gew.-% des gelben und trans-

65

parenten flüssigkeitsähnlichen Produkts und die gesamte Menge des gelben gelähnlichen Produkts jeweils in jedem Kolben gesammelt, die flüchtigen Bestandteile in den Kolben jeweils unter vermindertem Druck entfernt und 8 Stunden im Vakuum bei 120°C getrocknet. Danach wurde ein von dem gelben und transparenten flüssigkeitsähnlichen Produkt stammender Feststoff in 3 l Tetrahydrofuran gelöst und diese Lösung in einen 5 l-Kolben übergeführt, in dem ein aus dem gelben gelartigen Produkt stammender Feststoff gesammelt wurde. Nach 69 Stunden Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde dieser Feststoff 8 Stunden im Vakuum bei 120°C getrocknet, wobei 374 g eines festen Produkts erhalten wurden.

### (3) Synthese des Bestandteils (A)

[0209] In einen 5-l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 374 g des im vorstehenden (2) synthetisierten festen Produkts und 3 l Tetrahydrofuran eingebracht und gerührt. 282 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm; Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, eingebracht. Danach wurde das erhaltene Gemisch auf 40°C erwärmt und 2 Stunden gerührt. Ein fester Bestandteil wurde ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. Als Waschbehandlung wurden 3 l Tetrahydrofuran zugegeben und nach Rühren der feste Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. Die vorstehende Waschbehandlung wurde 5mal wiederholt. Nachdem der restliche flüssige Bestandteil mit einem Filter entfernt worden war, wurden die festen Bestandteile 8 Stunden im Vakuum bei 120°C getrocknet, wobei 452 g eines Bestandteils (A) erhalten wurden. Bezüglich Elementaranalyse waren Zn und F mit 2,8 bzw. 3,6 mmol pro g des Bestandteils (A) enthalten.

### (4) Polymerisation

[0210] Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war und in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt wurde, wurde evakuiert und Wasserstoff so zugegeben, dass der Partialdruck 0,018 MPa betrug, und 700 g Butan und 50 g 1-Buten eingebracht. Die Temperatur wurde auf 70°C erhöht. Ethylen wurde so zugegeben, dass sein Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war.

[0211] Gemäß den Ergebnissen einer Gaschromatographicanalyse betrugen die Wasserstoff und 1-Butenkonzentrationen im System 0,67 mol-% bzw. 2,37 mol-%. 0,9 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium, in der die Konzentration auf 1 mmol/ml eingestellt war, wurden eingebracht. Dann wurden 0,25 ml einer Toluollösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdiphenoxid, in der die Konzentration auf 2 µmol/ml eingestellt war, und anschließend 15,6 mg des im vorstehenden (3) erhaltenen Bestandteils (A) als fester Katalysatorbestandteil eingebracht. Die Polymerisation wurde 60 Minuten bei 70°C durchgeführt, während ein gemischtes Gas von Ethylen und Wasserstoff, das einen Wasserstoffgehalt von 0,31 mol-% enthielt, so eingebracht wurde, dass der Gesamtdruck konstant war. Als Ergebnis wurden 75 g Olefinpolymerteilchen, die eine kleine Menge feinpulverigen Bestandteil und formlosen Bestandteil enthalten, erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Zirkonium betrug  $1,5 \times 10^8$  g/mol-Zr/Stunde und die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil 4810 g/g-festen Katalysatorbestandteil/Stunde.

### Beispiel 7

#### (1) Polymerisation

[0212] Ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war und in dem die Atmosphäre durch Argon ersetzt wurde, wurde evakuiert und Wasserstoff so zugegeben, dass sein Partialdruck 0,028 MPa betrug, und 700 g Butan und 50 g 1-Buten eingebracht. Die Temperatur wurde auf 70°C erhöht. Ethylen wurde so zugegeben, dass sein Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war.

[0213] Gemäß den Ergebnissen einer Gaschromatographicanalyse betrugen die Wasserstoff, und 1-Butenkonzentrationen im System 0,90 mol-% bzw. 2,80 mol-%. 0,9 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Hexan, eingestellt auf eine Konzentration von 1 mmol/ml, wurden eingebracht. Dann wurden 0,25 ml einer Toluollösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdiphenoxid, in der die Konzentration auf 2 µmol/ml eingestellt worden war, und anschließend 15,8 mg des im vorstehenden (3) erhaltenen Bestandteils (A) als fester Katalysatorbestandteil eingebracht. Die Polymerisation wurde 60 Minuten bei 70°C unter Einbringen eines gemischten Gases von Ethylen und Wasserstoff, das einen Wasserstoffgehalt von 0,31 mol-% enthielt, so durchgeführt, dass der Gesamtdruck konstant war. Als Ergebnis wurden 67 g Olefinpolymerteilchen, die eine kleine Menge feinpulverigen Bestandteil und formlosen Bestandteil enthielten, erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Zirkonium betrug  $1,3 \times 10^8$  g/mol-Zr/Stunde und die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil 4240 g/g-festen Katalysatorbestandteil/Stunde.

### Beispiel 8

#### (1) Synthese des festen Produkts

[0214] In einen 5-l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 1,5 l Tetrahydrofuran und 1,34 l (2,7 mol) einer Lösung von Diethylzink in Hexan (2 mol/l) eingebracht und dann die Lösung auf 5°C abgekühlt. Eine Lösung, in der 197,3 g (1,07 mol) Pentafluorphenol in 380 ml Tetrahydrofuran gelöst waren, wurde innerhalb 55 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung 1 Stunde bei 5°C gerührt. Dann wurde die Lösung auf 45°C erwärmt und 1 Stunde gerührt. Die Temperatur wurde in einem Eisbad auf 20°C verringert und 44,00 g (2,44 mol) H<sub>2</sub>O innerhalb 1,5 Stunden zugetropft. Als Ergebnis wurde die Lösung im Kolben eine gelbe Aufschlammung. Nach vollständigem Zutropfen wurde 1 Stunde gerührt, dann die Temperatur auf 45°C erhöht und 1 zusätzliche Stunde gerührt. Nachdem die Aufschlammung über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen worden war, wurde ein

flüchtiger Bestandteil abdestilliert und der restliche Feststoff 8 Stunden im Vakuum bei 120°C getrocknet. Als Ergebnis wurden 423 g eines festen Produkts erhalten.

## (2) Synthese des Bestandteils (A)

[0215] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 423 g des im vorstehend beschriebenen Beispiel 8(1) synthetisierten festen Produkts, 3 l Tetrahydrofuran eingebracht und gerührt. 325 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm, Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, wurden zugegeben. Nach Erwärmen auf 40°C und 2 Stunden Rühren wurde ein aus Siliciumdioxid stammender Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt und der restliche flüssige Bestandteil mit einem Filter entfernt. 3 l Tetrahydrofuran wurden zugegeben und nach Rühren der aus Siliciumdioxid stammende Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt, und der restliche flüssige Bestandteil wurde mit einem Filter entfernt. Die vorstehende Waschbehandlung wurde 5mal wiederholt. Nachdem der restliche flüssige Bestandteil mit einem Filter entfernt worden war, wurden die festen Bestandteile 8 Stunden im Vakuum bei 120°C getrocknet, wobei 516 g eines Bestandteils (A) erhalten wurden. Bezüglich Elementaranalyse waren Zn und F mit 2,6 bzw. 3,2 mmol pro g des Bestandteils (A) enthalten.

## (3) Vorpolymerisation

[0216] Nachdem ein mit einem Rührer ausgestatteter Autoklav mit einem Innenvolumen von 0,4 l im Vakuum getrocknet worden war, wurden 0,005 MPa Wasserstoff eingebracht und dann 90 g Butan als Lösungsmittel eingebracht und der Autoklav auf 50°C erwärmt. Weiter wurden, nachdem Ethylen so zugegeben wurde, dass sein Partialdruck 0,5 MPa betrug und das System stabilisiert war, 0,2 ml einer Hexanlösung von Triisobutylaluminium, in der die Konzentration auf 1 mmol/l eingestellt war, zugegeben. Als nächstes wurden 1 ml einer Hexanlösung von Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdiphenoxid und Triisobutylaluminium, in der die Konzentrationen von Zirkonium und Aluminium auf 50 µmol/ml bzw. 0,5 mmol/ml eingestellt waren, und anschließend 0,42 g des im vorstehenden (2) erhaltenen Bestandteils (A) eingebracht, um die Polymerisation zu starten. Ein gemischtes Gas von Ethylen und Wasserstoff (Wasserstoffkonzentration 0,28 Vol.-%) wurde kontinuierlich eingebracht, während der Druck in der Gasphase auf 1,0 MPa eingestellt wurde. Nach 6,3 Stunden wurden Ethylen, Butan und Wasserstoff ausgespült und der restliche Feststoff im Autoklaven 30 Minuten bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet, wobei ein vorpolymerisierter Katalysatorbestandteil zur Additionspolymerisation erhalten wurde, in dem 100 g Polyethylen pro g des Bestandteils (A) vorpolymerisiert waren. Der MFR betrug 2,0 g/10 min.

## (4) Hauptpolymerisation

[0217] In einen mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven mit einem Innenvolumen von 5 l, der im Vakuum getrocknet worden war, wurde Wasserstoff so eingebracht, dass sein Partialdruck unter 10°C 0,018 MPa betrug, und 1066 g Butan und 200 ml 1-Hexen eingebracht und die Temperatur auf 70°C erhöht. Danach wurde Ethylen so zugegeben, dass sein Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Gemäß den Ergebnissen einer Gaschromatographieanalyse betrug die Wasserstoffkonzentration im System 0,98 mol-%. 1,5 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium, in der die Konzentration auf 1 mmol/ml eingestellt war, wurde eingebracht. Als nächstes wurden 2,17 g des im vorstehenden (3) erhaltenen vorpolymerisierten Katalysatorbestandteils zur Additionspolymerisation eingebracht. Die Polymerisation wurde 60 Minuten bei 70°C durchgeführt, während ein gemischtes Gas aus Ethylen und Wasserstoff (Wasserstoff: 0,69 mol-%) so eingebracht wurde, dass der Gesamtdruck konstant gehalten wurde. Als Ergebnis wurden 129 g Olefinpolymerteilchen, die eine kleine Menge an feinpulverigem Bestandteil und formlosem Bestandteil enthielten, erhalten. Das Olefinpolymer wies eine Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil (der im vorstehenden (2) erhaltene Bestandteil (A)) von 6100 g/g festen Katalysatorbestandteil/Stunde auf.

## Beispiel 9

### (1) Synthese des festen Produkts

[0218] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 1,28 l Tetrahydrofuran und 1,28 l (1,27 mol) einer Lösung von Diethylzink in Hexan (1,99 mol/l) eingebracht und dann die Lösung auf -50°C abgekühlt. Eine Lösung von 233,6 g (1,27 mol) Pentafluorphenol, gelöst in 427 ml Tetrahydrofuran, wurde innerhalb 25 Minuten zutropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Temperatur allmählich auf Raumtemperatur erhöht und 500 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 34,69 g (1,93 mol) H<sub>2</sub>O, gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, zutropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Aufschlammung über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Der flüchtige Bestandteil wurde unter vermindertem Druck entfernt und der restliche Feststoff 8 Stunden im Vakuum bei 120°C und 8 Stunden bei 130°C getrocknet. Als Ergebnis wurden 403 g eines festen Produkts erhalten.

### (2) Synthese des Bestandteils (A)-1

[0219] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 201,7 g des im vorstehenden (1) synthetisierten festen Produkts und 3 l Tetrahydrofuran eingebracht. 136,1 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm, Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche:

che: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, zugegeben, die Temperatur auf 40°C erhöht und das Gemisch 2 Stunden bei 40°C gerührt.

### (3) Synthese des Bestandteils (A)-2

[0220] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 201,7 g des im vorstehenden (1) synthetisierten festen Produkts und 3,1 l Tetrahydrofuran eingebracht und das Gemisch gerührt. 140,4 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm, Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, wurden zugegeben und die Temperatur auf 40°C erhöht und das Gemisch 2 Stunden bei 40°C gerührt. Ein vom Siliciumdioxid abgeleiteter Bestandteil wurde ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. Die im vorstehenden (2) erhaltene gesamte Aufschlammung wurde zugegeben und das Gemisch gerührt und dann ein von dem Siliciumdioxid abgeleiteter Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. 3 l Tetrahydrofuran wurden zugegeben und nach Rühren der von dem Siliciumdioxid abgeleitete Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. Die vorstehende Waschbehandlung wurde 5mal wiederholt. Weiter wurden, nachdem 3 l Hexan zugegeben und das Gemisch gerührt wurde, die festen Bestandteile ausgefällt und der obere Aufschlammungsteil entfernt. Nachdem der restliche flüssige Bestandteil mit einem Filter entfernt wurde, wurden die festen Bestandteile 8 Stunden unter Vakuum bei 120°C getrocknet, wobei 372 g eines Bestandteils (A) erhalten wurden. Eine Elementaranalyse zeigte, dass Zn = 1,8 mmol/g und F = 2,9 mmol/g.

### (4) Polymerisation

[0221] In einen mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war, wurde Wasserstoff so eingebracht, dass der Partialdruck 0,012 MPa betrug, und 700 g Butan und 50 g 1-Buten eingebracht und die Temperatur auf 70°C erhöht. Danach wurde Ethylen so zugegeben, dass sein Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Gemäß den Ergebnissen einer Gaschromatographicanalyse betrugen die Wasserstoff- und 1-Butenkonzentrationen im System 0,515 mol-% bzw. 2,01 mol-%. 0,9 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium, in der die Konzentration auf 1 mmol/ml eingestellt war, wurden eingebracht. Als nächstes wurden 0,25 ml einer Toluollösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid, in der die Konzentration auf 2 µmol/ml eingestellt war, und anschließend 18,4 mg des im vorstehenden (3) erhaltenen Bestandteils (A) als fester Katalysatorbestandteil eingebracht. Eine Polymerisation wurde 60 Minuten bei 70°C unter Einbringen eines gemischten Gases von Ethylen und Wasserstoff (Wasserstoff: 0,195 mol-%) so durchgeführt, dass der Gesamtdruck konstant gehalten wurde. Als Ergebnis wurden 54,5 g eines Olefinpolymers, umfassend Teilchen mit einer kleinen Menge an feinen und formlosen Teilen, erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Zirkoniumatom betrug  $1,1 \times 10^8$  g/mol-Zr/Stunde und die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil betrug 2960 g/g-festen Katalysatorbestandteil/Stunde.

### Beispiel 10

#### (1) Synthese des festen Produkts

[0222] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 2,0 l Tetrahydrofuran und 1,35 l (2,7 mol) einer Lösung von Diethylzink in Hexan (2,0 mol/l) eingebracht und dann die Lösung auf -50°C abgekühlt. Eine Lösung von 248,7 g (1,35 mol) Pentafluorphenol, gelöst in 390 ml Tetrahydrofuran, wurde innerhalb 25 Minuten zugetröpfelt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Temperatur allmählich auf Raumtemperatur erhöht und 2,9 Stunden gerührt. Nach 1 Stunde Rühren bei 40°C wurde die Temperatur in einem Eisbad auf 21°C verringert und 37,3 g (2,1 mol) H<sub>2</sub>O während 1,4 Stunden zugetröpfelt. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Aufschlammung 2 Stunden bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 50°C gerührt. Als Ergebnis trennte sich das erhaltene Gemisch in ein gelbes und transparentes flüssigkeitsähnliches Produkt und gelbes gelartiges Produkt. Und dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurden 72 Gew.-% des gelben und transparenten flüssigkeitsähnlichen Produkts und die gesamte Menge des gelben gelähnlichen Produkts jeweils in jedem Kolben gesammelt, die flüchtigen Bestandteile in den Kolben jeweils unter vermindertem Druck entfernt und 8 Stunden im Vakuum bei 120°C getrocknet. Danach wurde ein von dem gelben und transparenten flüssigkeitsähnlichen Produkt abgeleiteter Feststoff und ein von dem gelben gelähnlichen Produkt abgeleiteter Feststoff gesammelt. Nach 69 Stunden Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde dieser Feststoff 8 Stunden bei 120°C im Vakuum getrocknet, wobei 374 g eines festen Produkts erhalten wurden.

#### (2) Synthese des Bestandteils (A)

[0223] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 201,7 g des im vorstehenden (1) synthetisierten festen Produkts und 3 l Tetrahydrofuran eingebracht. 136,1 g Siliciumdioxid (Sylopol 948, hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm, Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, wurden zugegeben, die Temperatur auf 40°C erhöht und das Gemisch 2 Stunden bei 40°C gerührt.

#### (3) Synthese des Bestandteils (A)-2

[0224] In einen 5 l-Vierhalskolben, in dem die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt worden war, wurden 201,7 g des im vorstehenden (1) synthetisierten festen Produkts und 3,1 l Tetrahydrofuran eingebracht. 140,4 g Siliciumdioxid (Sylopol

948; hergestellt von Davison Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 61 µm, Porenvolumen: 1,61 ml/g, spezifische Oberfläche: 296 m<sup>2</sup>/g), das bei 300°C unter einem Stickstoffstrom wärmebehandelt worden war, wurden zugegeben und die Temperatur auf 40°C erhöht und das Gemisch 2 Stunden bei 40°C gerührt. Ein von Siliciumdioxid abgeleiteter Bestandteil wurde ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. Die im vorstehenden (2) erhaltene gesamte Aufschlammung wurde zugegeben und das Gemisch gerührt und dann ein von Siliciumdioxid abgeleiteter Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. 3 l Tetrahydrofuran wurden zugegeben und nach Rühren der von Siliciumdioxid abgeleitete Bestandteil ausgefällt und eine obere Schicht des Aufschlammungsteils entfernt. Die vorstehende Waschbehandlung wurde 5mal wiederholt. Weiter wurden, nachdem 3 l Hexan zugegeben wurden und das Gemisch gerührt wurde, die festen Bestandteile ausgefällt und der obere Aufschlammungsteil entfernt. Nachdem der restliche flüssige Bestandteil mit einem Filter entfernt wurde, wurden die festen Bestandteile 8 Stunden unter Vakuum bei 120°C getrocknet, wobei 372 g eines Bestandteils (A) erhalten wurden. Eine Elementaranalyse zeigte, dass Zn = 1,8 mmol/g und F = 2,9 mmol/g.

#### (4) Polymerisation

[0225] In einen mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven mit einem Innenvolumen von 3 l, der im Vakuum getrocknet worden war, wurde Wasserstoff so eingebracht, dass der Partialdruck 0,012 MPa betrug, und 700 g Butan und 50 g 1-Buten eingebracht und die Temperatur auf 70°C erhöht. Danach wurde Ethylen so zugegeben, dass sein Partialdruck 1,6 MPa betrug und das System stabilisiert war. Gemäß den Ergebnissen einer Gaschromatographieanalyse betrugen die Wasserstoff- und 1-Butenkonzentrationen im System 0,515 mol-% bzw. 2,01 mol-%. 0,9 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium, in der die Konzentration auf 1 mmol/ml eingestellt war, wurden eingebracht. Als nächstes wurden 0,25 ml einer Toluollösung von racemischem Ethylenbis(1-indenyl)zirkoniumdichlorid, in der die Konzentration auf 2 µmol/ml eingestellt war, und anschließend 18,4 mg des im vorstehenden (3) erhaltenen Bestandteils (A) als fester Katalysatorbestandteil eingebracht. Eine Polymerisation wurde 60 Minuten bei 70°C unter Einbringen eines gemischten Gases von Ethylen und Wasserstoff (Wasserstoff: 0,195 mol-%) so durchgeführt, dass der Gesamtdruck konstant gehalten wurde. Als Ergebnis wurden 54,5 g eines Olefinpolymers, umfassend Teilchen mit einer kleinen Menge an feinen und formlosen Teilen, erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Zirkoniumatom betrug  $1,1 \times 10^8$  g/mol-Zr/Stunde und die Polymerisationsaktivität pro festen Katalysatorbestandteil betrug 2960 g/g-festen Katalysatorbestandteil/Stunde.

[0226] Wie vorstehend im Einzelnen beschrieben, werden gemäß der vorliegenden Erfindung ein fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder ein fester Katalysator des homogenen Typs, die ein Additionspolymer mit ausgezeichneter Form und Teilcheneigenschaften bei Verwendung als Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle für eine Polymerisation, die von der Bildung von Additionspolymerteilchen begleitet ist (zum Beispiel Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Massepolymerisation und dgl.), ergeben kann, und ein Verfahren zur Herstellung davon, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers, wobei ein Katalysator mit einer einzigen Reaktionsstelle für eine Polymerisation verwendet wird, die durch die Bildung von Additionspolymerteilchen begleitet ist (zum Beispiel Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation, Massepolymerisation und dgl.), wobei ein Additionspolymer mit ausgezeichneter Form und Teilcheneigenschaften hergestellt wird, bereitgestellt.

[0227] Zusätzlich wird, wenn die Erfindung einen Schritt zum Filtrieren mit einem Filter oder dgl. nach Durchführen eines Schritts zum Entfernen eines feinpulverigen und/oder formlosen Bestandteils enthält, jede Belastung des Filters vermieden und kann der Filtrierschritt effektiv durchgeführt werden. Daher wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein effektives Verfahren zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder eines festen Katalysators des homogenen Typs ebenfalls bereitgestellt. Folglich weist die vorliegende Erfindung großen industriellen Nutzen auf.

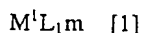
#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder eines festen Katalysators des homogenen Typs, umfassend einen Schritt zum Entfernen eines feinpulverigen Bestandteils und/oder eines formlosen Bestandteils unter Verwendung eines Unterschieds zwischen ihren Sedimentationsgeschwindigkeiten des Katalysatorbestandteils oder des Katalysators in einem Lösungsmittel.

2. Verfahren zur Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder festen Katalysators des homogenen Typs, umfassend in einem Waschschrift in der Herstellung eines festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder eines festen Katalysators des homogenen Typs, einen Schritt zum Entfernen eines feinpulverigen Bestandteils und/oder formlosen Bestandteils durch Entfernen eines Teils in Aufschlammungsform vor vollständiger Sedimentation eines feinpulverigen Bestandteils und/oder eines formlosen Bestandteils.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der feste Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder der feste Katalysator des homogenen Typs ein modifiziertes Teilchen ist, das durch Inkontaktbringen des folgenden (a), des folgenden (b), des folgenden (c) und einem Teilchen (d) erhältlich ist:

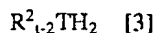
(a): eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel [1]:



(b): eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel [2]:



(c): eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel [3]:



(in den vorstehenden Formeln [1] bis [3] stellt jeweils  $M^1$  ein typisches Metallatom in den Gruppen I, II; XII, XIV oder XV im Periodensystem dar und stellt  $m$  eine Wertigkeit von  $M^1$  dar; stellt  $L^1$  ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Kohlenwasserstoffrest dar, und, wenn mehrere  $L^1$  vorhanden sind, können sie gleich oder verschieden sein; stellt  $R^1$  eine elektronenanziehende Gruppe oder einen Rest dar, der eine elektronenanziehende Gruppe enthält, und wenn mehrere  $R^1$  vorhanden sind, können sie gleich oder verschieden sein; stellt  $R^2$  einen Kohlenwasserstoffrest oder einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest dar; stellt  $T$  unabhängig voneinander ein Atom der Gruppen XV oder XVI im Periodensystem dar und stellt  $t$  eine Wertigkeit von  $T$  in den jeweiligen Verbindungen dar).

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der feste Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder der feste Katalysator des homogenen Typs ein modifiziertes Teilchen ist, das durch Inkontaktbringen eines Aluminoxans (f) und eines Teilchens (d) erhältlich ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der feste Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder der feste Katalysator des homogenen Typs ein modifiziertes Teilchen ist, das durch Inkontaktbringen eines Aluminoxans (f), eines Teilchens (d) und eines Übergangsmetallbestandteils (g) erhältlich ist.

6. Fester Katalysatorbestandteil des homogenen Typs oder fester Katalysator des homogenen Typs, erhältlich mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verfahren zur Herstellung eines Additionspolymers, umfassend die Polymerisation eines additionspolymerisierbaren Monomers unter Verwendung des festen Katalysatorbestandteils des homogenen Typs oder des festen Katalysators des homogenen Typs nach Anspruch 6.